

**Zur Wirkungsweise von inversen
Mischkatalysatoren bei der CO-Oxydation**

Bernd Matthes

1973



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zur Wirkungsweise von inversen Mischkatalysatoren bei der
CO-Oxydation

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians Universität zu München

vorgelegt von
Bernd Matthes
aus Nielub
München, im September 1973



1. Berichterstatter: Prof.Dr. G.-M.Schwab

2. Berichterstatter: Prof.Dr. G.Ertl

Tag der mdl. Prüfung: 15.11.1973

DISSERTATIONS- UND FOTODRUCK FRANK oHG
8 München 2, Gabelsbergerstraße 15, Tel. 2 8 0 9 0 9 0

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom September 1971
bis August 1973 am Physikalisch-Chemischen Institut der
Universität München unter Anleitung von Herrn
Prof.Dr. G.-M.Schwab durchgeführt.

Meinem verehrten Lehrer,

Herrn Prof.Dr.Dr.h.c. G.-M.Schwab

danke ich herzlich für die Überlassung des Themas, sein
stetes Interesse und seine wohlwollende Förderung bei
der Durchführung dieser Arbeit.

Ich habe außerdem der deutschen Forschungsgemeinschaft zu
danken, die diese Arbeit zwei Jahre lang gefördert hat.

Inhaltsverzeichnis

Seite

1.	Einleitung und Problemstellung	1
2.	Experimentelles	4
2.1.	Apparatur	4
2.1.1.	Gasometer und Trocknung	4
2.1.2.	Strömungsmessung und Kapillareneichung	6
2.1.3.	Reaktor	7
2.1.4.	Meßeinrichtung	7
2.2.	Eichung der Thermoelemente	8
2.3.	Meßmethodik	8
2.4.	Fehlerquellen und Fehlergrenzen	9
3.	Substanzen und Katalysatoren	10
3.1.	Reaktionsgase	10
3.2.	Undotiertes Trägermaterial	10
3.3.	Dotiertes Trägermaterial	11
3.4.	Vernickelung des Trägermaterials	13
3.5.	Oxydation der Nickelschichten und Dickenbestimmung	14
3.6.	Beschaffenheit der Nickeloxidschichten	14
4.	Messungen und Befunde	20
4.1.	Modellreaktion und Aktivierungsenergie	20
4.2.	Übersicht über die durchgeführten Meßreihen	21
4.3.	Messungen an Silber, Gold und Palladium	21
4.4.	Messungen mit Silber und Gold als Trägermaterial	22
4.5.	Messungen mit Gold-Palladiumlegierungen als Trägermaterial	23
4.6.	Messungen mit anderen Goldlegierungen als Trägermaterial	25
4.7.	Darstellung der Ergebnisse	40
5.	Deutung und Diskussion	44
5.1.	Einführung	44
5.2.	Modellvorstellung der Wirkungsweise von Katalysatorträger, Halbleiterrandschicht und Adsorbat	45
5.3.	Grundlagen der Elektronentheorie	46
5.4.	Mechanismus und Reaktionsordnung der CO-Oxydation	53
5.5.	Die Größe der Aktivierungsenergie an den reinen Trägern	55

5.6.	Die Größe der Aktivierungsenergie mit variierender Schichtdicke	56
5.7.	Die Größe der Aktivierungsenergie mit variierendem Träger	57
5.8.	Die Größe der Aktivierungsenergie mit variierender Elektronenkonzentration im Träger	57
5.9.	Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und dem Häufigkeitsfaktor	61
5.10.	Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Suszeptibilität	64
5.11.	Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Elektronenaustrittsarbeit	68
6.	Zusammenfassung	72
7.	Literatur	74

1. Einleitung und Problemstellung

Die wissenschaftliche Bearbeitung katalytischer Vorgänge geht zwar weit ins vergangene Jahrhundert zurück, dennoch ist sie lange Zeit auf weitgehend empirische Untersuchungen beschränkt gewesen, d.h. es wurden Katalysatoren auf Grund ihrer besseren Wirksamkeit erprobt und ausgewählt. Es konnten aber keine Voraussagen der katalytischen Wirksamkeit aus den stofflichen Eigenschaften einer Probe gemacht werden.

Die theoretische Erforschung der Katalyse begann mit den Arbeiten von LANGMUIR (1), GOLDSCHMIDT (2) und RUSSELL (3). Verschiedene Parameter wurden als bedeutsam für den katalytischen Prozess angesehen. Es sind dies einerseits die Geometrie und Heterogenität der Oberfläche (4-6) und der daraus entstandene Wunsch, besondere katalytisch aktive Zentren (6-8) zu lokalisieren, andererseits der elektronische Faktor. Der erste Schritt zu diesen Untersuchungen war zunächst nicht der, daß man die räumliche Verteilung von Elektronen und ihren Bahnen betrachtet hat - hierauf wird später eingegangen - sondern man hat vereinfacht den Gehalt des Katalysators an freien bzw. quasi-freien Elektronen betrachtet. Hierbei erwies es sich als sinnvoll, um möglichst viele gleiche Parameter zu haben, Katalysatoren miteinander zu vergleichen, bei denen sich möglichst nur die Beweglichkeit und Zahl der Elektronen, hingegen nicht geometrische und chemische Faktoren veränderten. Es wurde also am chemischen und kristallographischen Charakter des gegebenen Katalysators festgehalten und seine Elektronenstruktur

schrittweise verändert. Die Methode hierfür war und ist die Dotierung, d.h. das Hinzufügen kleiner Zusätze unter Legierungsbildung, wobei sich chemische und geometrische Faktoren fast nicht, der elektronische Haushalt hingegen sehr stark verändern können. Hierbei wurden erste Beziehungen zwischen der Katalyse und der Elektronentheorie der Metalle von SCHWAB und Mitarbeitern (9-11) nachgewiesen. Auf Grund der gefundenen Gesetzmäßigkeiten kam es zur Definition von Donator-Akzeptor-Reaktionen (12,13), d.h. es wurde ein Ladungsübergang zwischen Katalysator und Gasmolekülen angenommen, was sich bei Metall- sowie Halbleiterkatalysatoren (14,15) sehr gut bewährte, um die Veränderung der katalytischen Aktivität mit der variierenden Zahl der Ladungsträger befriedigend zu erklären.

Die Theorie fand dann ihre Ausdehnung auf Mischkatalysatoren (16,17), die katalytisch aktive Metalle auf halbleitenden Trägern enthalten. Der umgekehrte Fall von inversen Mischkatalysatoren zeigte noch größere Effekte (18,19). In einem Fall steigt die Aktivierungsenergie der CO-Oxydation von 16,0 kcal/Mol an trägerfreiem NiO oder Schichten auf Silber von mehr als ca. 1000 Å bis auf 45,6 kcal/Mol bei einer Schichtdicke von ca. 120 Å, im anderen Fall fällt die Aktivierungsenergie der SO₂-Oxydation von 31 kcal/Mol an trägerfreiem Fe₂O₃ bis auf 7,0 kcal/Mol bei einer Fe₂O₃-Schichtdicke von 64 Å auf einem Silberträger mit 5 % Quecksilber. Diese verschiedenen Befunde lassen sich erklären durch den Übergang von Elektronen aus dem Silber in eine Randschicht des Halbleiterkatalysators bis zum Ausgleich der Fermi-niveaus.

Der physikalische Beweis hierfür ist durch Leitfähigkeitsmessungen (17) erbracht worden. Die veränderten elektronischen Verhältnisse in der Randschicht stellen sich dar als Verminderung des Abstandes zwischen Leitband und Ferminiveau und Vergrößerung des Abstandes zwischen Valenzband und Fermi-niveau. Dotierungsversuche (20) ergaben auch die Richtung der gefundenen Effekte auf die Aktivierungsenergie dieser Oxydationsreaktionen.

Hier wurde in einer Arbeit (18) der Effekt durch die abnehmende Schichtdicke variiert, in der anderen Arbeit (19) durch die veränderte Elektronenkonzentration des Trägers gesteuert. Dieses geschah durch Legierungsbildung im Träger und sollte nun in zweierlei Richtungen weiterverfolgt werden. Ausgehend von der SIEGERTschen Arbeit (18) sollte Gold anstelle von Silber als Träger verwendet werden, und daran anschließend sollten Legierungen gebildet werden, und zwar im Bereich der α -Phase nach HUME-ROTHERY (21) unter Erhöhung der Elektronenkonzentration im Träger. Weiterhin stand eine lückenlose Reihe von Gold-Palladiumlegierungen zur Verfügung, die auch als Träger verwendet werden sollte. Hierbei schien es interessant, den Gang der Aktivierungsenergie mit der abnehmenden Elektronenkonzentration und der abnehmenden Suszeptibilität (14,22) zu vergleichen.

2. Experimentelles

2.1. Die Apparatur

Zur Messung der Aktivierungsenergie wurde eine im wesentlichen unveränderte SCHWABsche Strömungsapparatur (23) verwendet, die möglichst einfach und mit geringem Totvolumen gehalten wurde. Sie bestand aus fünf Teilen, dem Gasometer, der Trocknung, der Strömungsmessung, dem Reaktor und der Meßeinrichtung (Abb.1). Die folgenden hochgestellten Zahlen beziehen sich auf die Numerierung in Abbildung 1.

Erläuterungen zu Abb.1

- 1 Gasometer für konstanten Druck
- 2 Reduzierhahn
- 3 Trocknung und Reinigung
- 4 Strömungsmesser
- 5 Kupfernetz
- 6 Reaktor und Ofen
- 7 Thermoelement mit Dewar und Voltmeter
- 8 Katalysatorraum (gestrichelt)
- 9 Vorwärmzone für das Reaktionsgas
- 10 Analysenteil
- 11 zum Abzug

2.1.1. Gasometer und Trocknung

Der verwendete Gasometer¹ war ein HAACKscher Präzisionsgasometer (24) für konstanten Druck. Er bestand aus zwei übereinandergestellten 10 l-Glasflaschen, die auf die Weise mit Ventilen verbunden waren, daß der Druck während der Entleerung

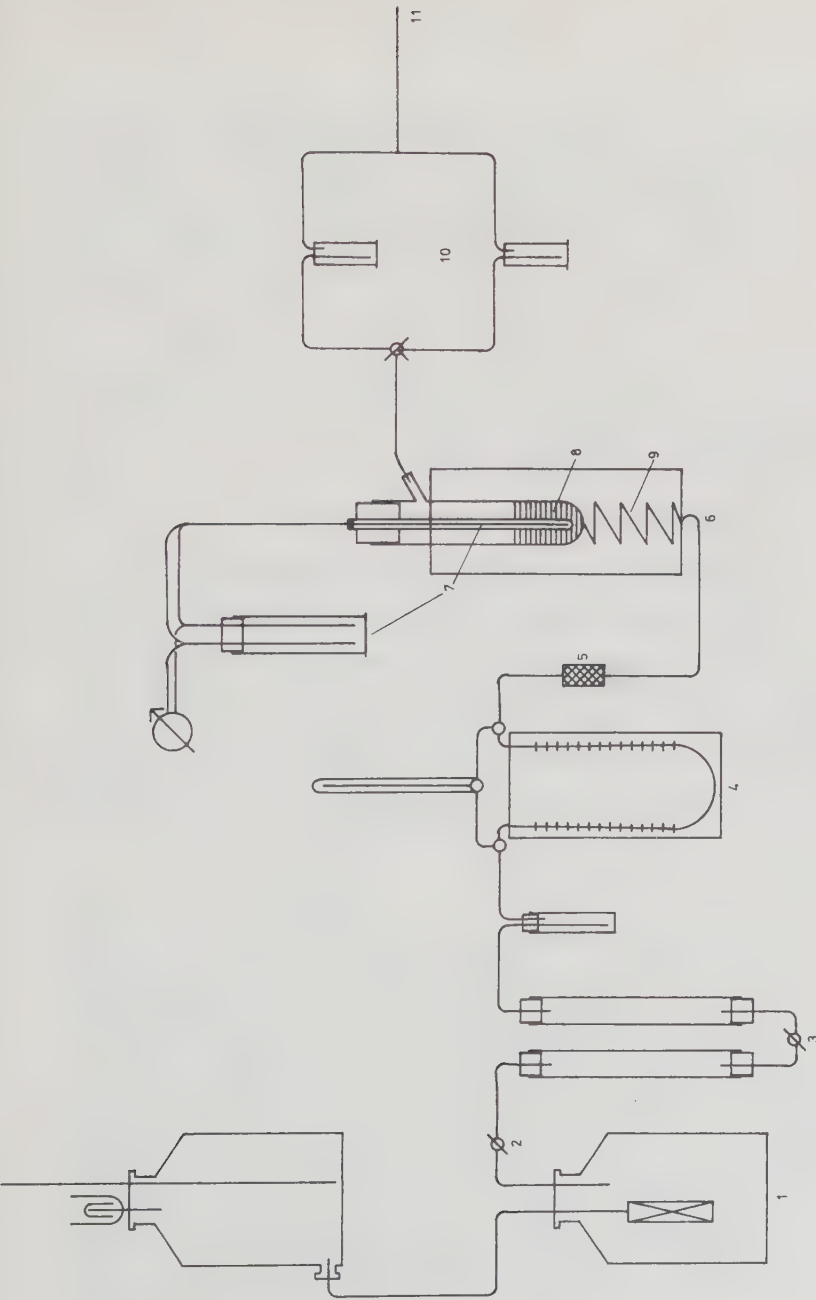


Abb.1 Schemazeichnung der gesamten Apparatur

des Gasometers nicht abnahm. Als Sperrflüssigkeit diente Wasser. Der Gasometerinhalt war ein Gemisch von 85 Vol % Sauerstoff und 15 Vol % Kohlenmonoxid. Das durchmischte Gas strömte zur Trocknung in eine Säule mit Sicapent³ und eine weitere mit Kaliumhydroxidplättchen³, wo es von CO₂-Resten befreit wurde. Eine daran anschließende Kühlfalle ermöglichte eine extreme Trocknung durch Ausfrieren, was aber keine Resultatsveränderungen ergab.

2.1.2. Strömungsmessung und Kapillareneichung

Hinter dem Trocknungsteil war ein Hahn zur Feinregulierung der Strömungsgeschwindigkeit geschaltet. Hieran anschließend durchlief das Gasgemisch einen RIESENFELDSchen Strömungsmesser⁴, der zur Überprüfung der Konstanz der Strömungsgeschwindigkeit und zur Absolutbestimmung der durchgeströmten Gasmenge diente. Als Manometerflüssigkeit fand Phtalsäuredi-n-butylester Verwendung, der die gleiche Dichte wie destilliertes Wasser hat ($d_{24^{\circ}} = 1,0433 \text{ g/cm}^3$), aber einen vielfach geringeren Dampfdruck. Der maximale Ausschlag war 500 mm. Die bei den Messungen verwendeten Kapillaren wurden geeicht, indem hinter den RIESENFELDSchen Strömungsmesser ein Seifenblasenströmungsmesser geschaltet wurde. Dieser bestand aus einem kalibrierten Rohr mit seitlicher Gaszuführung und einem mit Seifenlauge gefüllten Pipettengummi. Es wurde die Zeit gemessen, die eine Seifenlamelle brauchte, um ein durch zwei Marken festgelegtes Volumen zu durchwandern. Als Eichgas diente das Reaktionsgasgemisch. Wenn nicht anders bemerkt, war die Strömungsgeschwindigkeit

5,48 ml/min. An die Kapillare schloß sich ein Röllchen aus engmaschigem Kupfernetz⁵ zur Rückschlagsverhinderung einer etwaigen Explosion des Kohlenoxidknallgases während der Reaktion an.

2.1.3. Reaktor

Von dort aus trat das Gasgemisch in den Reaktor⁶ ein (20 cm Länge, 2 cm Durchmesser). Der vordere Teil des Reaktors bestand aus einer Glaswendel⁹ zum Vorheizen des Gasgemisches. Von einem weitporigen Frittenboden abgeschlossen kam jetzt der eigentliche Reaktionsraum⁸, in dem sich Katalysator und Thermoelement befanden. Das Rohrende diente zur Einführung der Katalysatoren und des Thermoelementes, welches inmitten der spiralförmigen Katalysatorbleche ruhte. Das Ganze war von einem Heizofen umgeben und wurde vertikal gelagert. An allen Öffnungen befanden sich Schliffe mit Teflonhülsen und Wasserkühlung.

2.1.4. Meßeinrichtung

Nach dem Kontakt mit dem Katalysator strömte das Gasgemisch in den Meßteil¹⁰. Dieser bestand im Wesentlichen aus zwei Titrationsfallen, die parallel geschaltet und leicht zu wechseln waren. Die Fallen waren mit 1,0 ml 0,1 n Ba(OH)₂-Lösung und einem Tropfen 0,2 %iger alkoholischer Phenolphthaleinlösung beschickt und mit frisch ausgekochtem bidestilliertem Wasser aufgefüllt worden. Nach dem Durchströmen des Meßteiles wurde das Reaktionsgas direkt in den Abzug¹¹ geleitet.

2.2. Eichung der Thermoelemente

Zur Eichung des Ni/Cr-Ni Thermoelementes wurden die Abkühlkurven folgender vier Metallschmelzen aufgenommen,

Sn	Bi	Cd	Zn
231,9	271,3	320,9	419,4°C

sodaß bei angenommener Linearität der Temperatur-Spannungskurve bei einem Thermoelement 3,85 mV und beim anderen Thermoelement 4,01 mV 100°C entsprachen.

2.3. Meßmethodik

Der vor jeder Messung mit Königswasser und anschließend mit destilliertem Wasser und Aceton gereinigte Strömungsreaktor wurde zuerst mit dem Katalysator beschickt und geschlossen. Dann wurde der Gasstrom angestellt und der Ofen im Laufe etwa einer Stunde aufgeheizt. Bei einer Temperatur von 475°C wurden alle Proben zwei Stunden im Reaktionsgasstrom getempert. Die vorhergehende Vorbereitung der Katalysatorproben wird unter Punkt 3.2. bis 3.6. beschrieben. Ein Meßpunkt wurde gewonnen, indem ein frisch gefülltes Titrationsgefäß eingesetzt wurde und nach Umschalten des Dreiweghahnes die Zeit von dem Erscheinen der ersten Gasblase bis zur Entfärbung des Phenolphthaleins gestoppt wurde. In Meßreihen in einem Bereich von ca. 400 bis 570°C wurde nun die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt und daraus graphisch die scheinbare Aktivierungsenergie der einzelnen Katalysatoren errechnet. Die Messungen wurden zuerst bei steigender und dann gewöhnlich auch bei fallender Temperatur gemacht. Die Zeit bis zur Entfärbung betrug etwa 0,3

bis 100 Minuten; wenn die Zeit unter einer Minute lag, wurde zur Vermeidung von Fehlern die Laugenmenge vergrößert. Die vollständige Neutralisation des gebildeten Kohlendioxids wurde durch Nachschalten einer weiteren laugengefüllten Titrationsfalle kontrolliert und bestätigt.

2.4. Fehlerquellen und Fehlergrenzen

Fehlerquellen waren die Ungenauigkeit in der Ablesung des KNICK-Röhrenmillivoltmeters; es erlaubte in unserem Bereich eine Temperaturbestimmung auf $\pm 1^{\circ}\text{C}$, das ergibt nach (25) einen Fehler für die scheinbare Aktivierungsenergie von $\pm 2\%$. Bei hohen Umsätzen kann die große entstehende Reaktionswärme den Katalysator unkontrollierbar aufheizen. Ein weiterer Fehler ergab sich durch die Titrationsmethode beim Abmessen der Laugenmenge und dem Stoppen der Neutralisationszeit. Durch Mittelung über mehrere Neutralisationen konnte dieser Fehler stark verringert werden. Bei Messungen mit fallenden Temperaturen ergaben sich manchmal niedrigere Werte, wenn die Verweilzeit bei der bestimmten Temperatur nicht lang genug war. Durch Verlängerung dieser Zeit glichen sich diese Unterschiede aus. Bei Berücksichtigung aller Faktoren ist für die scheinbare Aktivierungsenergie mit einem mittleren Fehler von ± 1 kcal/Mol zu rechnen. Diese Abschätzung wird durch die gute Reproduzierbarkeit der Messungen bestätigt. Zur Fehlerabschätzung bei der Vernickelung der Trägerfolien siehe Punkt 3.5..

3. Substanzen und Katalysatoren

3.1. Reaktionsgase

Der Sauerstoff wurde einer Stahlflasche der Firma LINDE entnommen und hatte einen Reinheitsgrad von 99,6 %.

Das Kohlenmonoxid stammte von der BASF und wurde auch aus einer Stahlflasche abgefüllt.

Eine besondere Reinigung der Gase wurde nicht vorgenommen außer der Entfernung saurer Bestandteile (CO_2) und der Trocknung.

Die Fremdbestandteile des Reaktionsgasgemisches bestanden aus Spuren von Stickstoff und Edelgasen und der nach der Trocknung verbliebenen Feuchtigkeit. Das zur Trocknung verwendete Phosphorpentoxid hinterläßt bei 25°C einen Wasser-rückstand von $2 \cdot 10^{-5}$ Torr, die Kaliumhydroxidplättchen einen solchen von $2 \cdot 10^{-3}$ Torr (26). Durch Ausfrieren ließ sich keine Feuchtigkeit nachweisen, sodaß die Gase praktisch frei von Feuchtigkeit waren.

3.2. Undotiertes Trägermaterial

Die Silber-, Gold- und Palladiumbleche stammten von der Fa. DEGUSSA und hatten einen Reinheitsgrad von 99,995 %. Sie wurden durch jeweils 15 Minuten Kochen in halbkonzentrierter Salzsäure und halbkonzentrierter Ammoniaklösung und anschließendes Kochen in destilliertem Wasser und Aceton von Oberflächenverunreinigungen befreit, nachdem sie vorher mit wasserlöslicher Diamantschleifpaste "Diaplast" der Firma

E. WINTER, Hamburg, in den Korngrößen von 7 über 3 nach 1 m geschliffen und geglättet worden sind.

3.3. Dotiertes Trägermaterial

Als dotiertes Trägermaterial diente eine Reihe von Gold-legierungen, die uns in dankenswerter Weise von der Fa. DEGUSSA in Blechform von ca. 50 μ m Stärke hergestellt worden sind. Die Legierungen wurden induktiv erschmolzen und in eine Eisenkokille vergossen. Die Legierungen mit Zn, Mg und Cd wurden im Graphittiegel unter einer Salzschutzdecke (CaCl₂/BaCl₂) erschmolzen, um Abdampfverluste zu vermeiden. Die restlichen Legierungen wurden unter Argon im Al₂O₃-Tiegel erschmolzen. Die Gußblöcke wurden kalt in Streifen von ca. 12,0x3,0 cm gewalzt und nach dem Abwalzen weichgeglüht. Nachfolgende Tabelle 1 gibt die Zusammensetzung und die Glühzeiten an:

Tabelle 1

Legierung	Anteil an		Glühzeit (h), -temperatur (°C) Schutzgas
	Gold	Fremdmetall(Gew%)	
Au/Al	99,13	0,87	0,5 / 550 / H ₂
Au/Cd	92,80	7,20	0,5 / 450 / H ₂
Au/Ga	97,79	2,21	0,5 / 450 / H ₂
Au/In	96,41	3,59	0,5 / 450 / H ₂
Au/Mg	98,34	1,66	0,5 / 500 / H ₂
Au/Pt	85,00	15,00	6,0 / 1000 / Luft
Au/Sn	99,00	1,00	0,5 / 450 / H ₂
Au/Sn	98,00	2,00	0,5 / 450 / H ₂
Au/Zn	95,67	4,33	0,5 / 400 / H ₂

Des weiteren wurden Gold-Quecksilberlegierungen durch Zusammenschmelzen der Elemente in evakuierten Quarzröhren hergestellt (27-29). Hierzu wurde das Gold fein verteilt, so gewonnen durch Reduktion einer salpetersäurefreien Gold-(III)-chloridlösung mit Hydroxylammoniumchlorid ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$), mit dem Quecksilber in das Quarzröhrchen gegeben und getempert. Die Temperzeit war jeweils zuerst sieben Tage bei 150°C , dann sieben Tage bei 300°C , dann sieben Tage bei 450°C . Zum Zusammenschmelzen des so gesinterten Materials wurde es kurz über den Schmelzpunkt erhitzt und abgeschreckt. Der Regulus wurde dann auf einer Stahlwalze zu Blechen von ca. $100\mu\text{m}$ Stärke gewalzt und zwischendurch mehrfach bei $550^\circ\text{C}/\text{H}_2/0,5\text{h}$ getempert. Aufgetretene Gewichtsverluste wurden dem leichtflüchtigen Quecksilber zugeschrieben.

Bei den dann erfolgten Messungen traten Aktivitätsschwankungen auf, und es ließ sich keine Reproduzierbarkeit erreichen. Einer der Gründe dafür war, daß die Träger langsam an Quecksilber verarmten. In einer anderen Arbeit (40) wurde auf niedrigere Temperaturen ($10\text{--}140^\circ\text{C}$ anstelle von $300\text{--}550^\circ\text{C}$) ausgewichen, wobei sich laut Angabe der Quecksilberanteil bei einem bestimmten Prozentsatz stabilisieren soll. Wir haben daraufhin auf die Untersuchung dieser Legierungen völlig verzichtet.

Außerdem diente eine lückenlose Reihe von Gold-Palladiumlegierungen als Trägermaterial. Über die Reinheit der Metalle und die Reinigung siehe Punkt 3.2.. Der Palladiumgehalt nahm jeweils um 10 Atom% zu. Der Unterschied dieser

Legierungen zu den vorher besprochenen liegt darin, daß Gold und Palladium eine lückenlose Reihe von Mischkristallen ohne Umwandlungen im festen Zustand bilden, wie einfache Entmischung oder Bildung geordneter Atomverteilungen (33-36). Über den ganzen Bereich der Legierung sind die Mischungswärmen positiv (exotherm), daraus schließt DARBY (37), daß keine Tendenz zur Phasenseparation besteht.

Da wir nur den elektronischen Faktor in der Katalyse behandeln und den geometrischen Faktor möglichst unverändert lassen wollen, ist es außerdem sehr günstig, daß sich der Gitterparameter nur von 3,88 bis 4,07 Å verändert.

3.4. Vernickelung des Trägermaterials

Anfangs wurde eine elektrolytische Vernickelung der Folien nach (30) versucht. Sie scheiterte an ungenügenden Galvanisierbädern und ungleichen Stromstärken im Bad, wodurch sich eine ungleiche Beschichtung ergab.

Daraufhin wurden die gereinigten und getrockneten Folien von etwa 3x6 cm Größe in einem Hochvakuumbedampfungsgerät VBG 500 der Firma SIEMENS & HALSKE AG bei $1-4 \cdot 10^{-5}$ Torr und 9-12 Amp Heizstromstärke bedampft. Die Folien wurden auf einer Glasunterlage in das Gerät gegeben und das Nickel in eine Wolframwendel. Diese wurde nach Erreichen des Vakuums im Laufe von etwa 15 Minuten bis zum Schmelzpunkt des Nickels aufgeheizt. Je nach Schichtdicke dauerte der eigentliche Bedampfungsvorgang bis zum Abschalten der Heizspannung 1-30 Sekunden.

3.5. Oxydation des Nickels und Schichtdickenbestimmung

Die bedampften und spiralförmig aufgerollten Bleche wurden in ein Glasrohr gegeben und auf $470 \pm 5^\circ\text{C}$ im Sauerstoffstrom erhitzt. Beim Erreichen der gewünschten Temperatur wurde der Sauerstoffstrom abgestellt.

Die für die restlose Oxydation nötige Zeit wurde einer graphischen Darstellung (31) entnommen und sicherheitshalber verdoppelt. Die vollständige Oxydation wurde durch Messung magnetischer Daten geprüft. Bei den Nickeloxidproben ergab sich kein Ferromagnetismus (32). Die Schichtdickenbestimmung erfolgte auf gravimetrischem Weg. Das bedeutet, daß die Proben vor dem Bedampfen und nach der Oxydation gewogen wurden. Gewogen wurde auf einer γ -Waage, die Wägungen waren gut reproduzierbar. Zur Prüfung der Schichtdickenkonstanz wurden die Bleche in Streifen geschnitten und gleich große Flächen gravimetrisch verglichen. Bei den Wägungen ergaben sich Gewichtsunterschiede von $\pm 2,5\%$, d.h. die Belegung mit NiO nahm von der Mitte der Bleche zu den Rändern hin ab. Bemühungen, diesen Fehler zu verringern, blieben erfolglos, sodaß die angegebenen Schichtdicken insgesamt mit einem solchen Fehler behaftet sind.

3.6. Beschaffenheit der Nickeloxidschichten

Hierbei ist zuerst etwas über die Farbe zu sagen. Es ist bekannt, daß die Farbe des Nickeloxids von der Zahl seiner Defektelektronen abhängig ist (25,30,38,39). Die Farbe ver-

ändert sich bei unseren Proben mit zunehmender Nickeloxid-Schichtdicke von gelb ($100 \text{ \AA}$), gelblich-hellgrün ($150 \text{ \AA}$), grünlich-blau ($350 \text{ \AA}$), dunkelblau ($700 \text{ \AA}$), nach blaugraugrau bis schwarz ($>2000 \text{ \AA}$). Die gelbe Farbe der dünnbeschichteten Katalysatoren war bei gleicher Schichtdicke zusätzlich einem Einfluß der Farbe des Trägermaterials unterlegen, so daß sich verschiedene gelbliche Farbtöne ergaben.

Durch Elektronenbeugung wurde die Struktur des Nickeloxids bestimmt; bei den beiden untersuchten Proben unterschiedlicher Schichtdicke ergab sich einheitlich der Wert von $a=4,1838 \text{ \AA}$; Literaturwert ist $4,1767 \text{ \AA}$ (40), bei kubischer Struktur (K5). Auf Grund der einheitlichen Herstellung aller Proben wurde bei allen die oben angegebene Struktur angenommen.

Weiterhin wurden die Schichten auf Gleichmäßigkeit und eventuelle Löcher in der Bedeckung untersucht. Hierzu diente ein Elektronenrastermikroskop. Bei Vergrößerungen zwischen 500 und 10 000 wurde die Trägeroberfläche auf dem Bildschirm untersucht und teilweise photographiert. Bei den folgenden Abbildungen muß mit den angegebenen Vergrößerungen die Negativvergrößerung (Negativ $24 \times 24 \text{ mm}^2$) multipliziert werden.

Zuerst wurden die gereinigten Träger untersucht und photographiert. Daran anschließend wurden sie bedampft und oxidiert. Das Bild im Elektronenrastermikroskop zeigte hiernach keine ungleichmäßige oder löchrige Bedeckung. Es wurden dann erneut Aufnahmen gemacht, wobei natürlich dieselben Ausschnitte aus der Trägeroberfläche photographiert wurden. Die vorgegebene Oberflächentextur ist an allen Aufnahmen

deutlich wiederzuerkennen. Zum Vergleich sind in den Abbildungen 2-17 die Aufnahmen der Träger unbedampft (links) und bedampft (rechts) nebeneinander dargestellt. Man kann sagen, daß die Textur durch das plastische Überziehen der Trägeroberfläche durch das Nickeloxid verstärkt wiedergegeben wird und daß die Schichtdicke gleichmäßig ist.

Die Nickeloxid-Schichtdicke der untersuchten und abgebildeten Katalysatoren war $100 \text{ \AA}$, Farbe hellgelb (Abb.2-7) und $150 \text{ \AA}$, Farbe gelblich-hellgrün (Abb.8-17).

Der Grund für die schlechtere Qualität der Aufnahmen der bedampften Kontakte ist durch die geringere elektrische Leitfähigkeit des halbleitenden Nickeloxids gegeben.

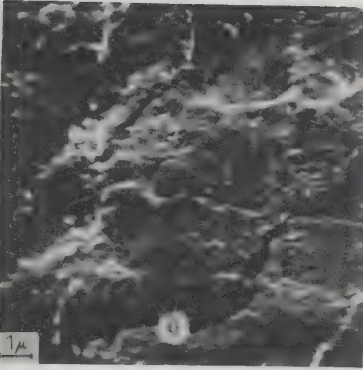


Abb.2 Au/Pt-Träger 2000x

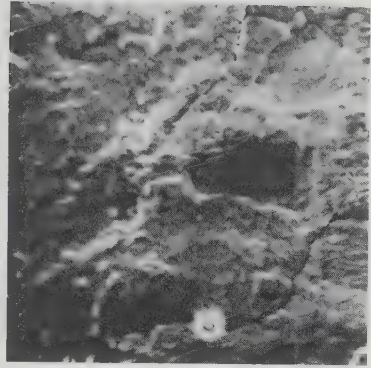


Abb.3 wie 2. mit 100 Å NiO

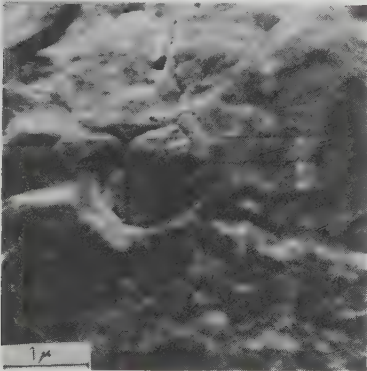


Abb.4 Au/Pt-Träger 5000x

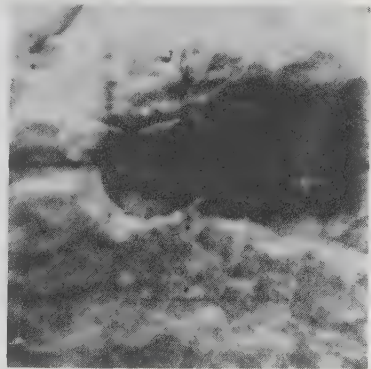


Abb.5 wie 4. mit 100 Å NiO

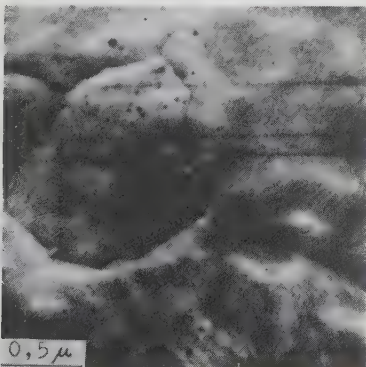


Abb.6 Au/Pt-Träger 10000x



Abb.7 wie 6. mit 100 Å NiO

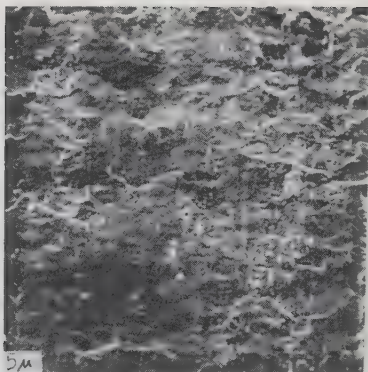


Abb.8 Au/Al-Träger 500x

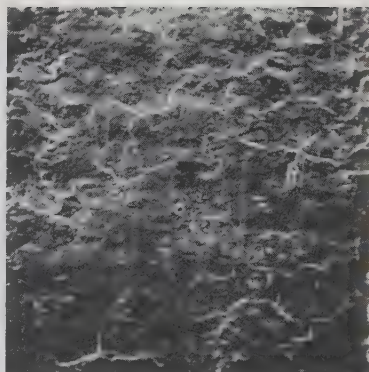


Abb.9 wie 8. mit 150 Å NiO



Abb.10 Au/Al-Träger 1000x

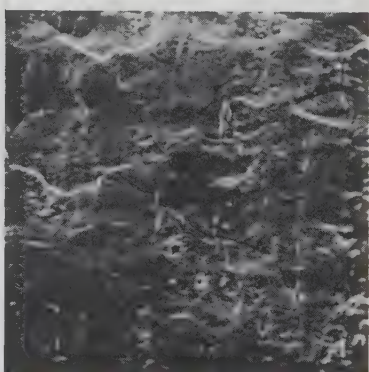


Abb.11 wie 10. mit 150 Å NiO

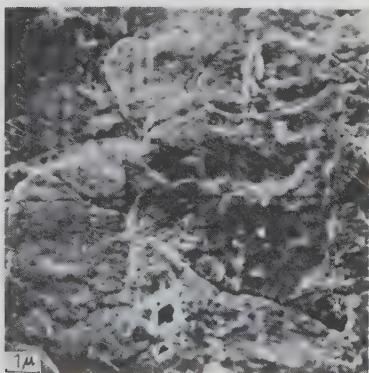


Abb.12 Au/Al-Träger 2000x



Abb.13 wie 12. mit 150 Å NiO

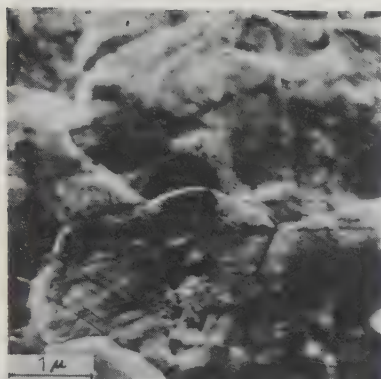


Abb.14 Au/Al-Träger 5000x



Abb.15 wie 14. mit 150 Å NiO

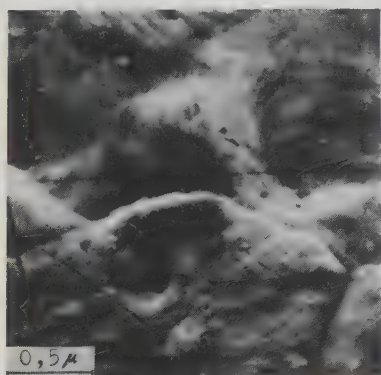


Abb.16 Au/Al-Träger 10000x

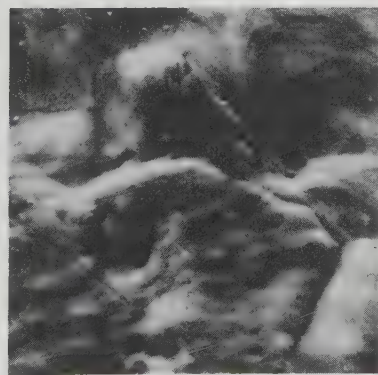


Abb.17 wie 16. mit 150 Å NiO

4. Messungen und Befunde

4.1. Modellreaktion und Aktivierungsenergie

Als Modellreaktion wurde die Kohlenmonoxidoxydation verwendet, da sie schon weitgehend untersucht ist und relativ einfache Verhältnisse bietet. Die Reaktion verläuft in erster Ordnung nach CO und ist unabhängig von Sauerstoff und Kohlendioxid. Diese Ergebnisse haben Arbeiten von BLOCK und SIEGERT (25,30) an ähnlichen beziehungsweise gleichen halbleitenden Katalysatoren erbracht.

Chemische Reaktionen sind im allgemeinen temperaturabhängig. Wenn man nun die bei verschiedenen Temperaturen erhaltenen Reaktionsgeschwindigkeiten (k) logarithmisch gegen die reziproke absolute Temperatur (T) aufträgt und eine Gerade erhält, so gehorcht die Reaktion der ARRHENIUS-Gleichung

$$k = k_0 \cdot e^{-\frac{q}{RT}}$$

oder in logarithmischer Form

$$\log k = \log k_0 - \frac{q}{2,3 \cdot RT}$$

$\log k_0$ ist der Logarithmus des Häufigkeitsfaktors der Reaktion, wobei letzterer in (min^{-1}) ausgedrückt wird, q ist die scheinbare Aktivierungsenergie, die sich von der wahren Aktivierungsenergie (q_w) noch um einen subtraktiven Adsorptionswärmeanteil (λ) unterscheidet.

$$q = q_w - \lambda$$

Dieser konnte nicht bestimmt werden, daher werden im folgenden immer scheinbare Aktivierungsenergien verglichen,

auch wenn nur Aktivierungsenergie gesagt wird. Die Bestimmung erfolgte graphisch aus der Steigerung der Geraden

$$q = 2,3 \cdot R \cdot \frac{\log k_1 - \log k_2}{\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}}$$

mit $R = 1,98 \text{ cal/Grad.}$

4.2. Übersicht über die durchgeführten Meßreihen

Zuerst wurden die scheinbaren Aktivierungsenergien an den Elementen Silber, Gold und Palladium bestimmt. Daran anschließend wurden Silber und Gold als Träger verwendet unter Variation der Nickeloxidschichtdicke. Nachdem sich herausgestellt hatte, daß die aktive Randschicht ihre größte Wirksamkeit in einem Bereich einer Dicke von $100\text{--}130 \text{ \AA}$ hatte, wurde diese bei dem Untersuchen aller Goldlegierungen weitgehend in diesem Bereich gehalten.

4.3. Messungen an Silber, Gold und Palladium

Der Temperaturbereich der Messungen erstreckte sich von $400\text{--}570^\circ\text{C}$. Unterhalb von 400°C war auf Grund der geringen Katalysatormenge die Reaktionsgeschwindigkeit für zuverlässige Messungen zu niedrig, und oberhalb 570°C begann die Homogenreaktion, und es wurde das Explosionsgebiet des Kohlenoxidknallgases erreicht. In den folgenden Tabellen sind auch schon immer die Häufigkeitsfaktoren der jeweiligen Reaktionen angegeben worden; sie werden in 5.9. gesondert besprochen.

Für Silber (Kat.Nr.1) ergab sich eine Aktivierungsenergie von

$$q = 14,2 \pm 1 \text{ kcal/Mol, } \log k_0 = 2,26$$

Für Gold (Kat.Nr.2) ergab sich eine Aktivierungsenergie von

$$q = 19,9 \pm 1 \text{ kcal/Mol, } \log k_0 = 5,58$$

Für die Gold-Platinlegierung (Kat.Nr.3, 15,0 Gew% = 15,15 Atom% Pt, EK = 0,85) ergab sich eine Aktivierungsenergie von

$$q = 17,2 \pm 1 \text{ kcal/Mol, } \log k_0 = 4,82$$

Für Palladium (Kat.Nr.4) ergab sich eine Aktivierungsenergie von

$$q = 22,6 \pm 1 \text{ kcal/Mol, } \log k_0 = 6,40$$

Diese Ergebnisse stimmten mit (42,43) überein. Die Messreihen sind in der Abbildung 18 veranschaulicht.

4.4. Messungen mit Silber und Gold als Trägermaterial

Eine Übersicht über die Messungen mit Gold und Silber als Trägermaterial gibt nachfolgende Tabelle 2 und die Abbildungen 19 u. 20.

Tabelle 2

Katalysator Nr.	Art	Nickeloxidschichtdicke (Å)	log Häufigkeitsfaktor	Aktivierungsenergie (kcal/Mol)
1	Ag		2,26	14,2
5	Ag/NiO	69	8,18	29,8
6	Ag/NiO	168	9,17	33,4
7	Ag/NiO	894	5,71	20,25
8	Ag/NiO	1605	4,86	16,8
	NiO			16,0 (43)
2	Au		5,58	19,9
9	Au/NiO	118	9,87	37,6
10	Au/NiO	130	9,20	35,2
11	Au/NiO	153	8,50	31,1
12	Au/NiO	271	6,72	23,8
13	Au/NiO	482	6,31	22,2
14	Au/NiO	684	5,32	18,2
15	Au/NiO	1530	5,02	17,3

4.5. Messungen mit Gold-Palladiumlegierungen als Trägermaterial

Die Messungen an dieser Legierungsreihe sind in nachfolgender Tabelle 3 zusammengefaßt und in den Abbildungen 21-25 veranschaulicht.

Tabelle 3

Katalysator		Nickeloxidschichtdicke	Aktivierungsenergie	
Nr.	Zusammen- setzung (Atom% Pd)	(Å)	log Häufigkeitsfaktor	(kcal/Mol)
16	100	115	9,43	33,5
17	100	115	9,28	33,0
18	90	168	7,81	28,9
19	90	473	4,57	15,8
20	80	103	9,33	34,2
21	80	360	5,38	18,7
22	70	106	9,27	34,0
23	70	318	5,07	17,7
24	60	158	7,48	27,7
25	60	177	6,57	24,2
26	50	103	9,40	34,5
27	40	103	10,12	36,7
28	30	140	8,13	30,4
29	30	358	5,50	19,7
30	20	134	8,82	32,7
31	20	258	5,45	18,8
32	10	85	7,08	25,6
33	10	106	10,02	37,0
34	10	134	9,26	33,7

4.6. Messungen mit anderen Goldlegierungen als Trägermaterial

Auch bei diesen Messungen wurde die Nickeloxidschichtdicke im Bereich der Verarmungsrandschicht gehalten. Die Ergebnisse sind in nachfolgender Tabelle 4 zusammengefaßt und in den Abbildungen 26-30 veranschaulicht. Zusammensetzung der Katalysatoren siehe 3.3.. Die Gold-Zinklegierung wurde bei der Aufstellung der Ergebnisse herausgelassen, da sie sich im Reaktionsgas unter Farbveränderung oxydierte. Auf der Oberfläche bildete sich ein feiner weißer Belag. Ebenso sind auch die Werte der Gold-Cadmiumlegierung nur bedingt verwendungsfähig, da sich auch diese Legierung, merklich allerdings erst nach Stunden, unter Braunfärbung oxydierte. Die Goldlegierungen mit einem Gehalt von mehr als einem Gewichtsprozent Zinn oxydierten sich ebenso relativ rasch im Reaktionsgas.

Tabelle 4 (siehe S. 26)

Tabelle 4

Katalysator		Nickeloxidschichtdicke		Aktivierungsenergie	
Nr.	Art		(Å)		(kcal/Mol)
		Atom% Zusatz		log Häufigkeitsfaktor	
35	Au/Al	6,0	179	6,75	24,1
36	Au/Al		141	9,79	35,9
37	Au/Al		133	10,27	37,9
38	Au/Al		106	12,15	44,8
39	Au/Al		105	11,95	44,2
40	Au/Cd	12,0	114	11,27	40,8
41	Au/Ga	6,0	110	11,85	43,5
42	Au/Ga		108	11,82	42,8
43	Au/Ga		107	12,13	44,5
44	Au/In	6,0	160	7,89	28,5
45	Au/In		158	8,26	29,8
46	Au/In		140	9,70	35,5
47	Au/In		120	10,92	40,1
48	Au/Mg	12,0	106	11,52	42,4
49	Au/Mg		104	12,04	44,5
50	Au/Mg		102	12,83	47,7
51	Au/Sn	1,65	147	8,90	32,1
52	Au/Sn		104	11,22	41,1
53	Au/Sn		104	11,52	42,2
54	Au/Pt	15,15	139	8,63	30,6
55	Au/Pt		108	9,97	35,9
56	Au/Pt		108	10,05	36,1
57	Au/Pt		108	10,08	36,1

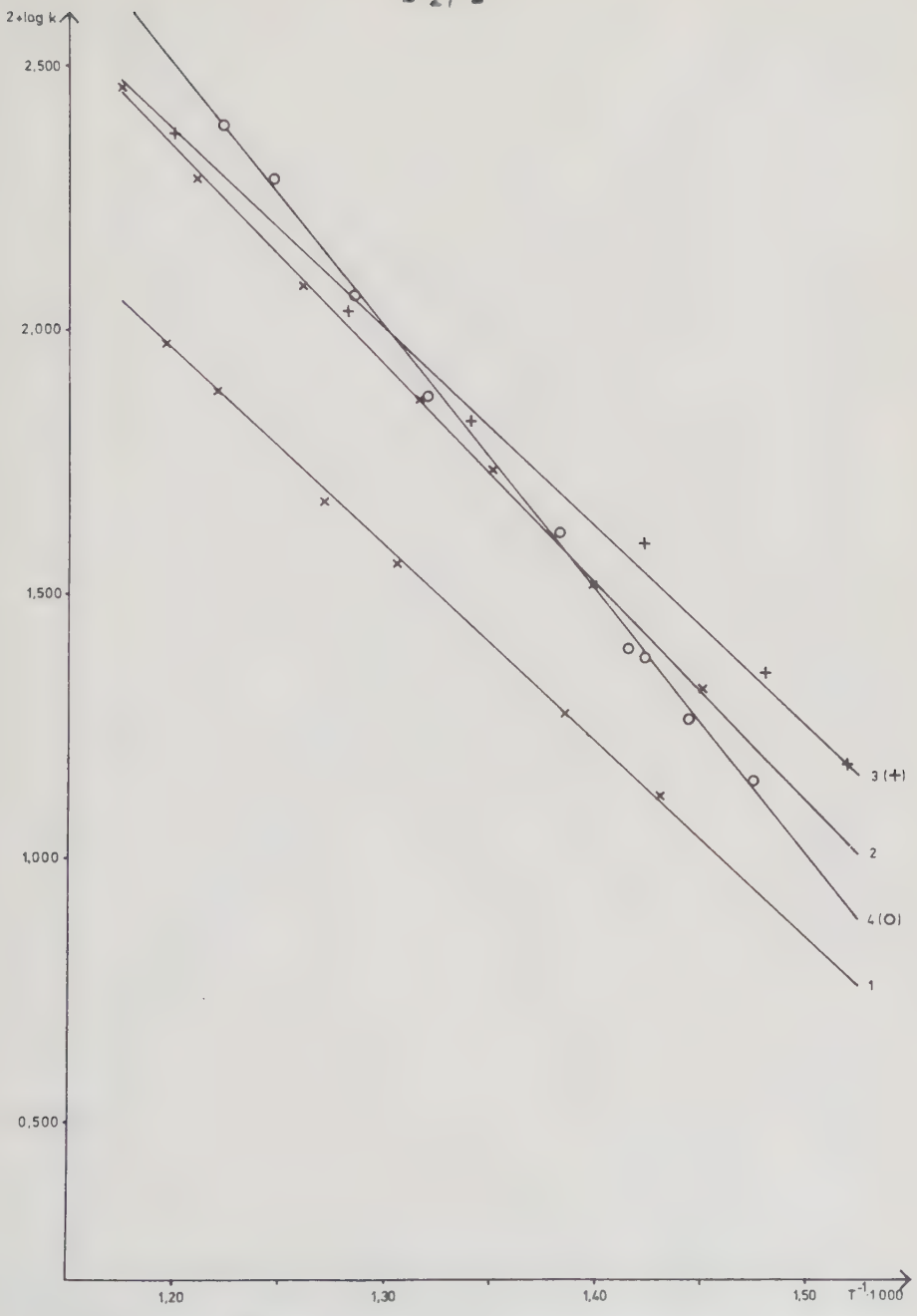


Abb.18 Arrheniusdiagramme für die Katalysatoren 1-4

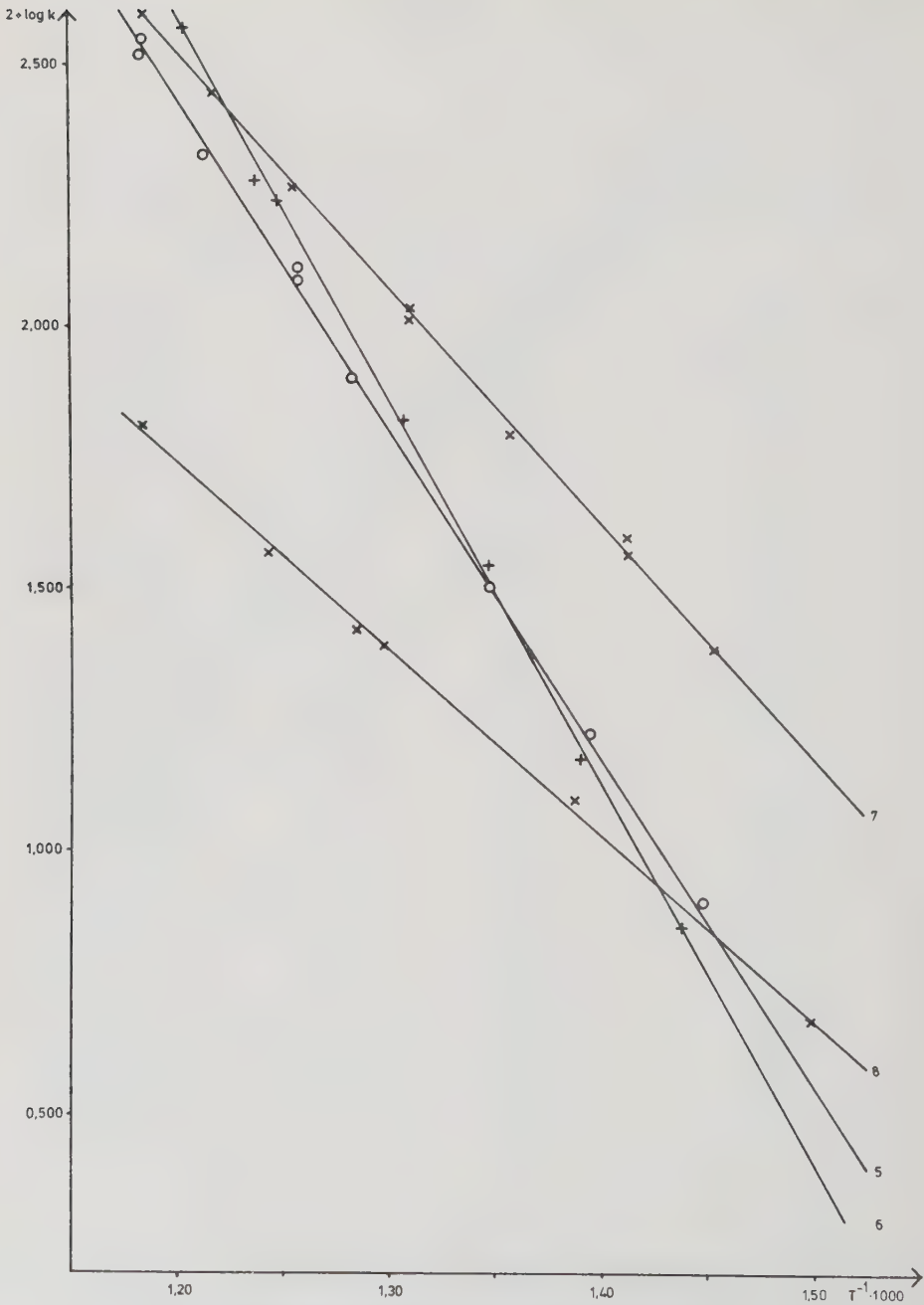


Abb.19 Arrheniusdiagramme für die Katalysatoren 5-8

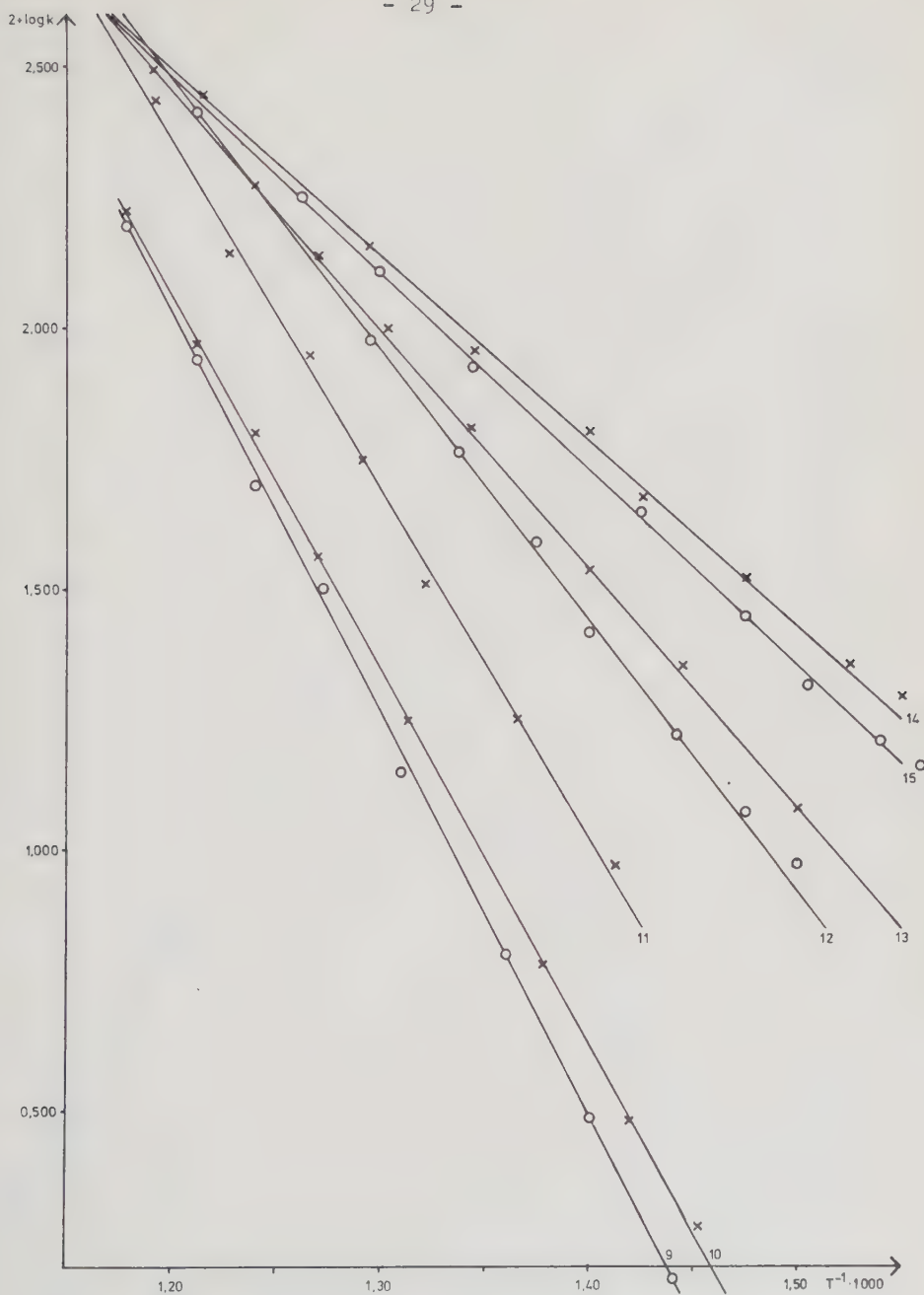


Abb.20 Arrheniusdiagramme für die Katalysatoren 9-15

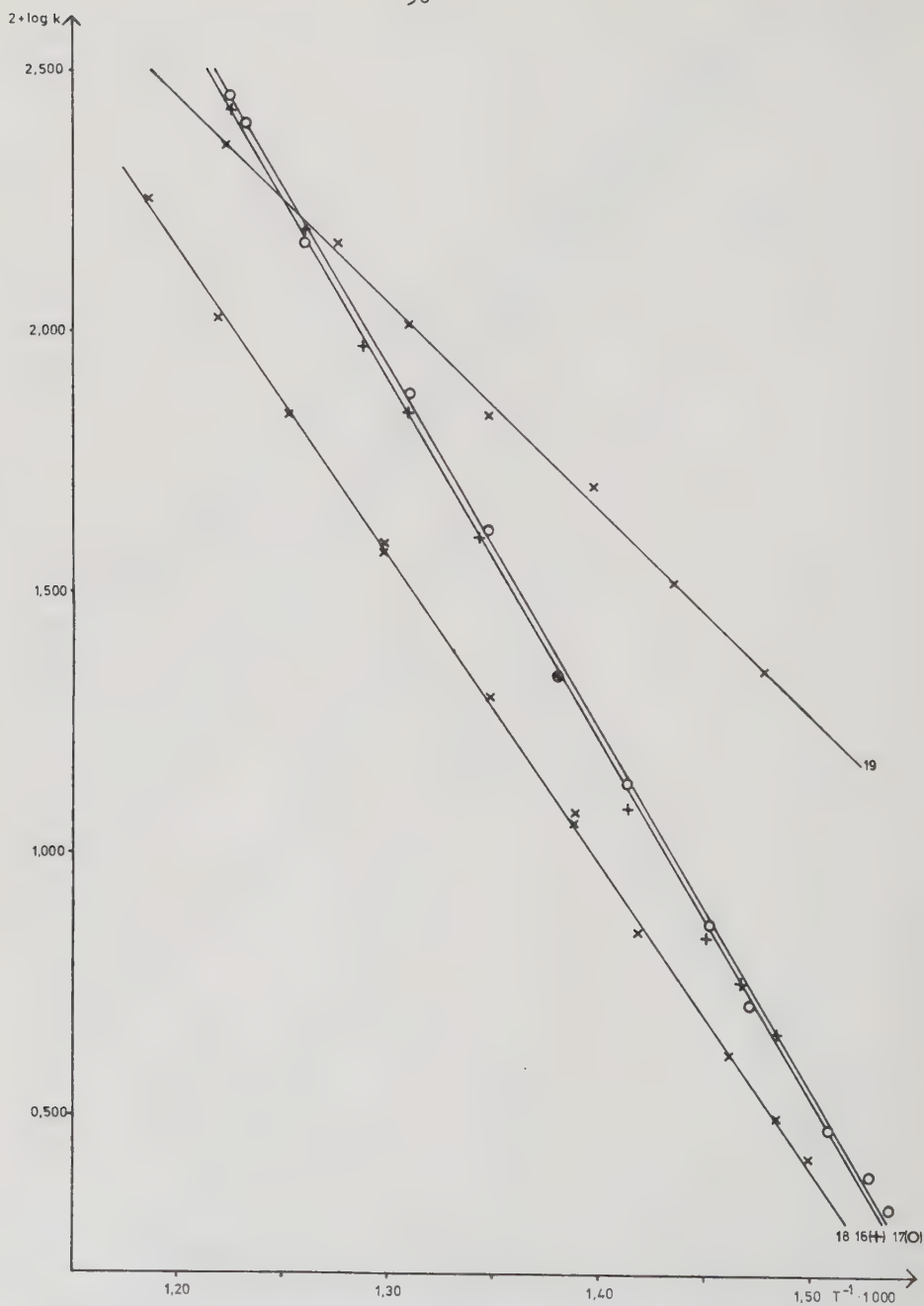


Abb.21 Arrheniusdiagramme für die Katalysatoren 16-19

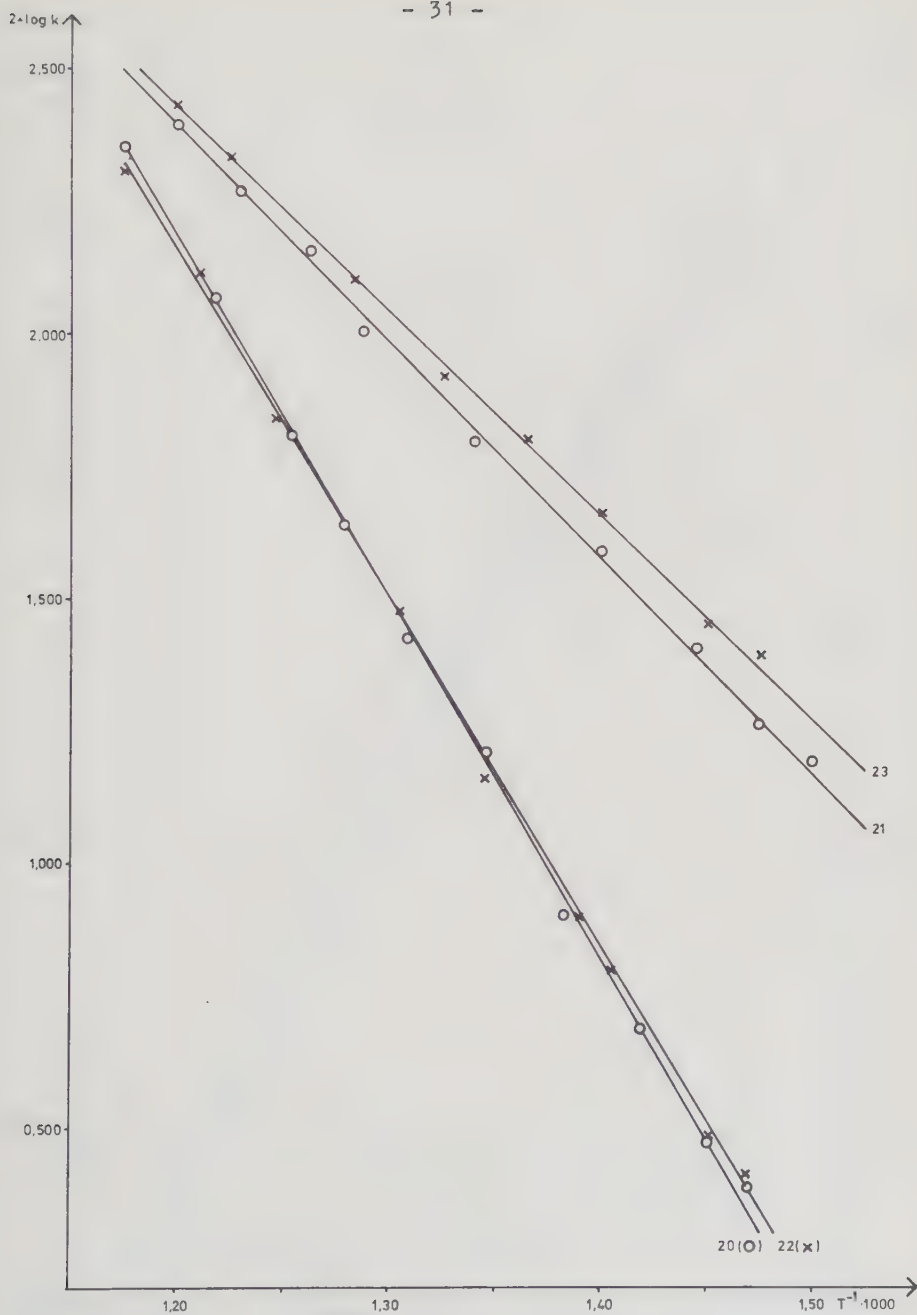


Abb.22 Arrheniusdiagramme für die Katalysatoren 20-23

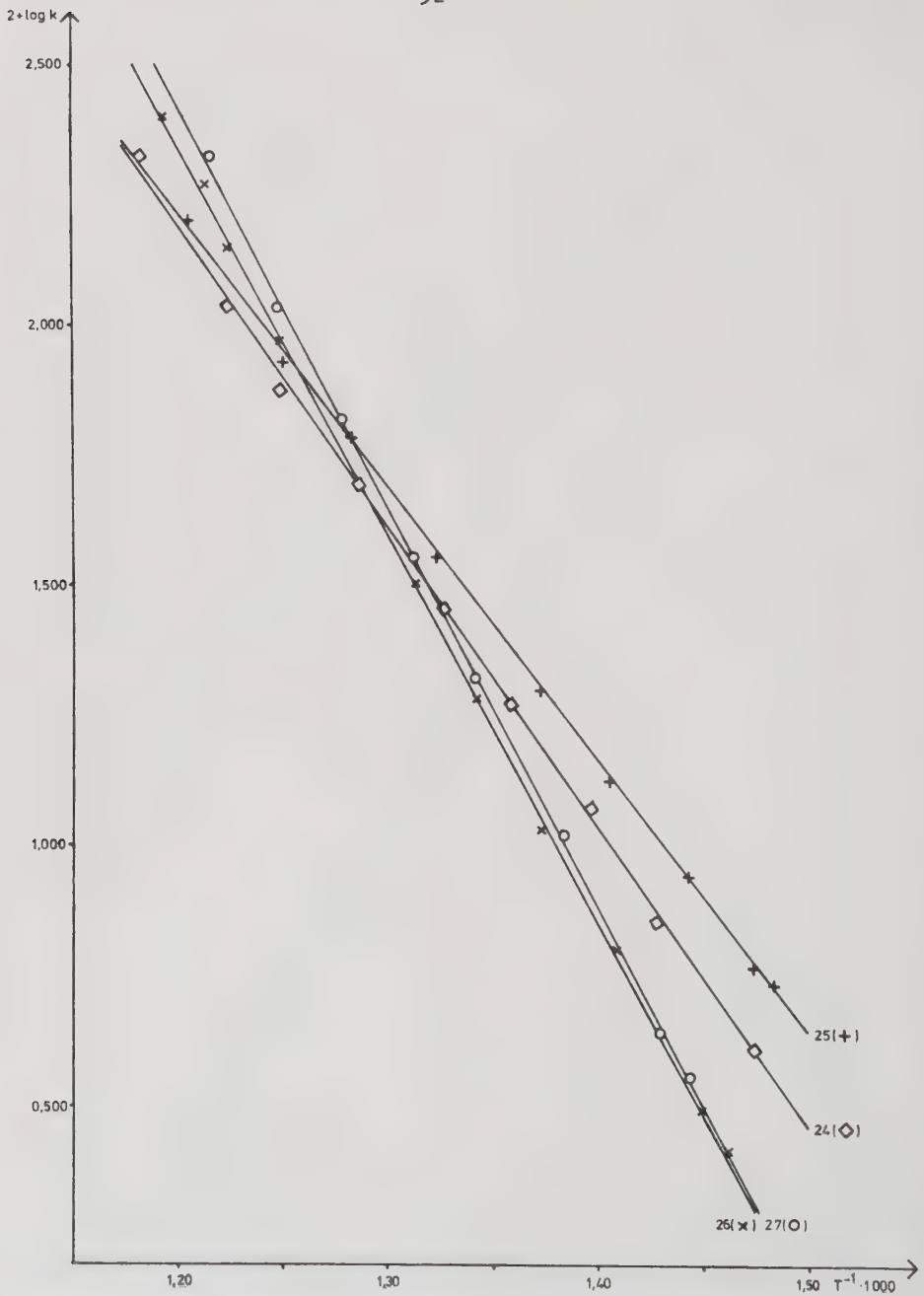


Abb.23 Arrheniusdiagramme für die Katalysatoren 24-27

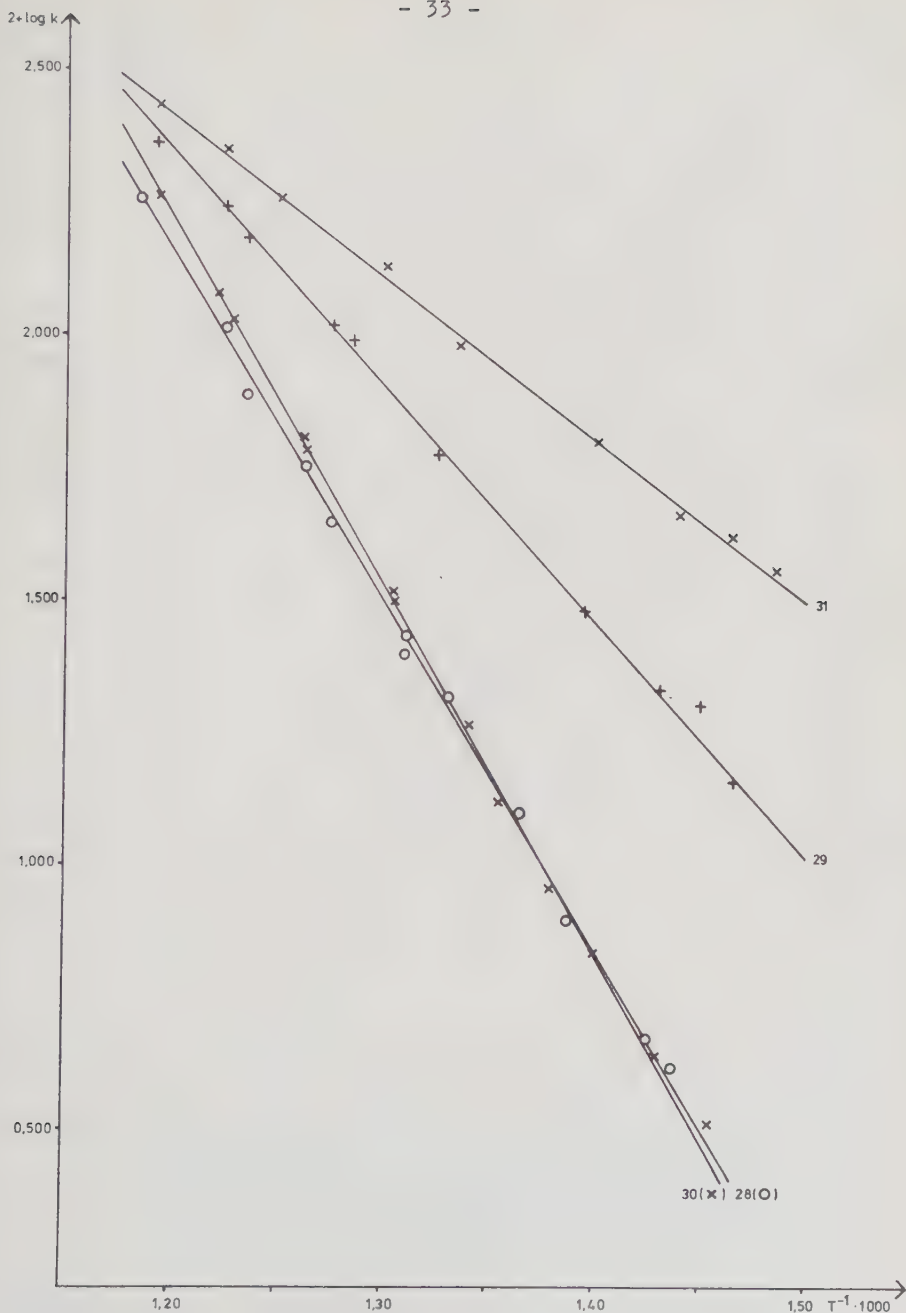


Abb.24 Arrheniusdiagramme für die Katalysatoren 28-31

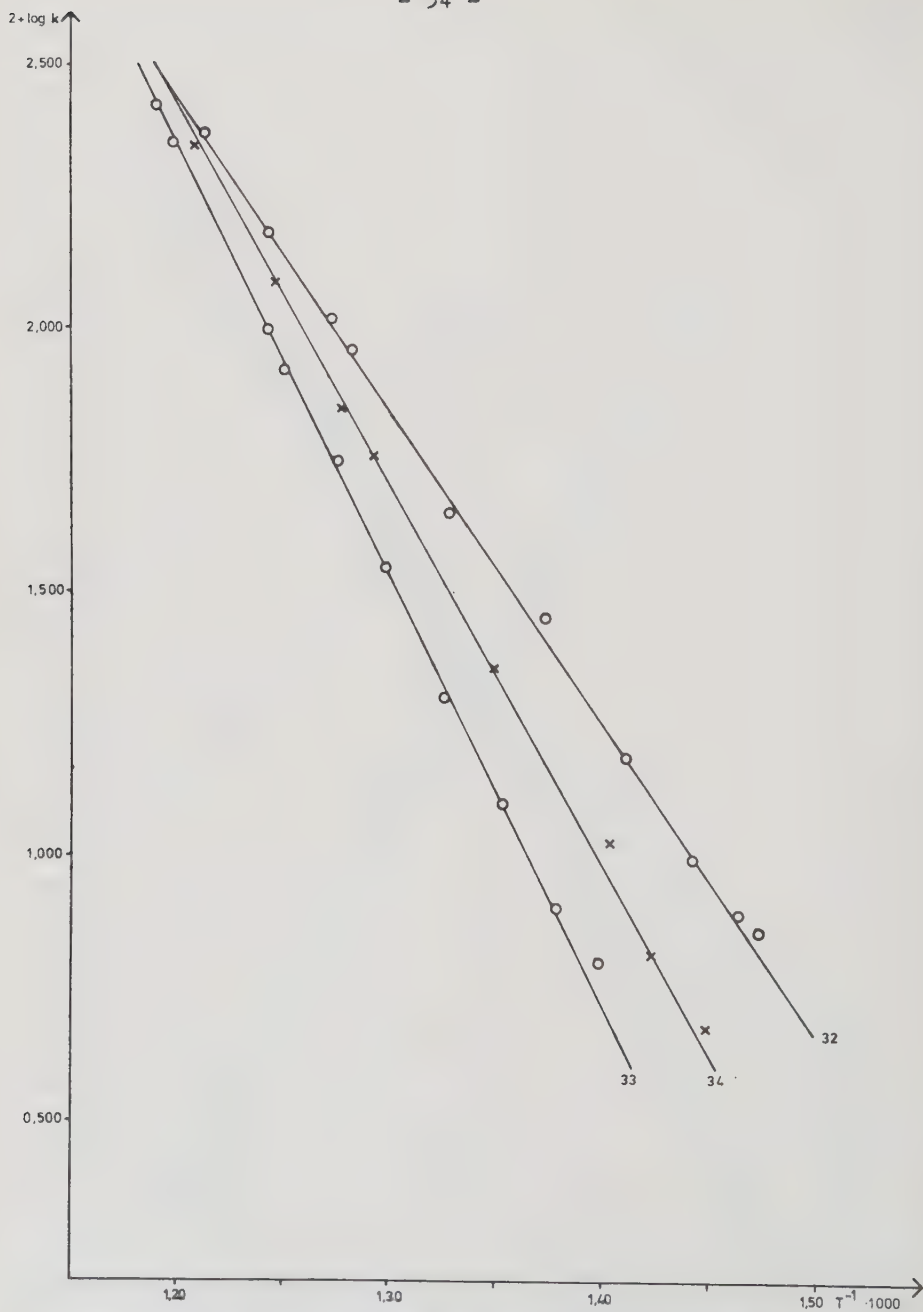


Abb.25 Arrheniusdiagramme für die Katalysatoren 32-34

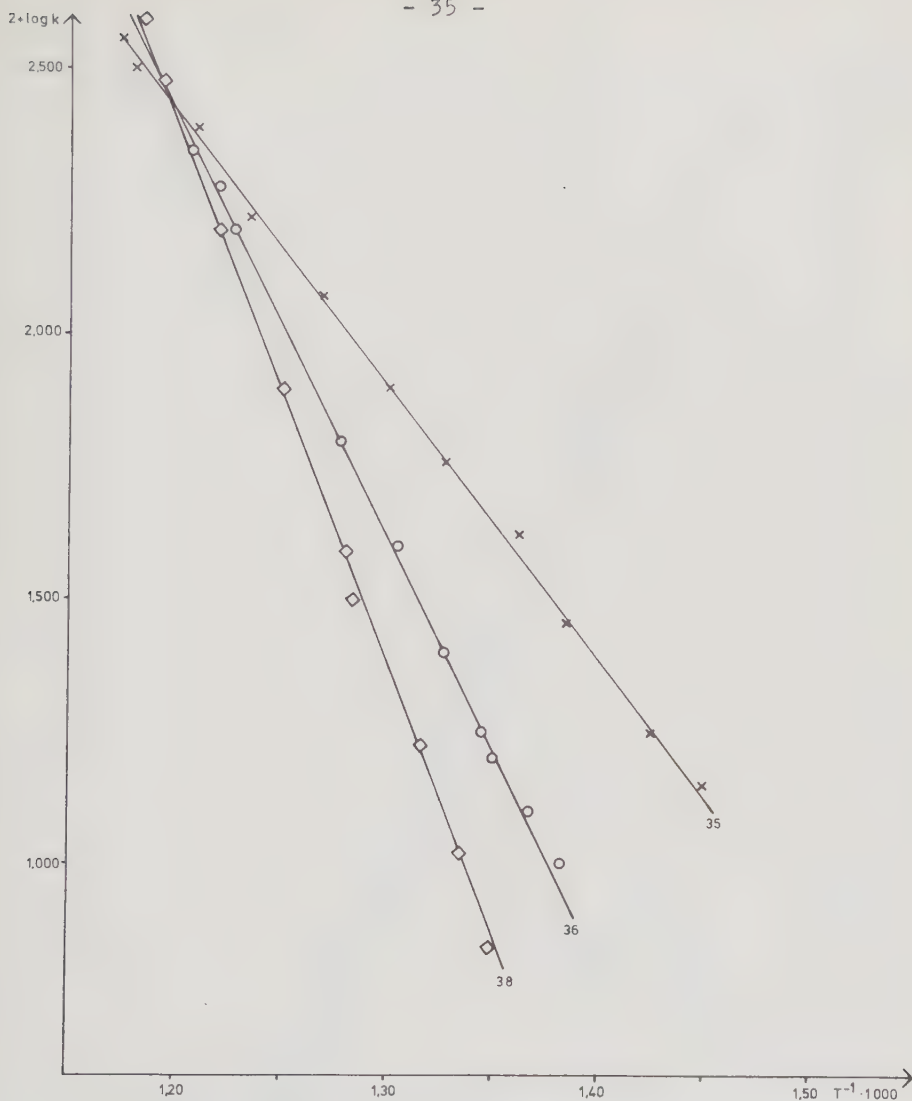


Abb.26 Arrheniusdiagramme für die Katalysatoren 35,36,38
Die Geraden für die Katalysatoren 37 bzw. 39 sind
wegen der besseren Übersicht nicht gezeichnet
worden, sie laufen zu 36 bzw. 38 fast parallel
und haben alle einen gemeinsamen Schnittpunkt bei
ca. $1,19 (T^{-1} \cdot 1000) = 840^\circ \text{K}$.

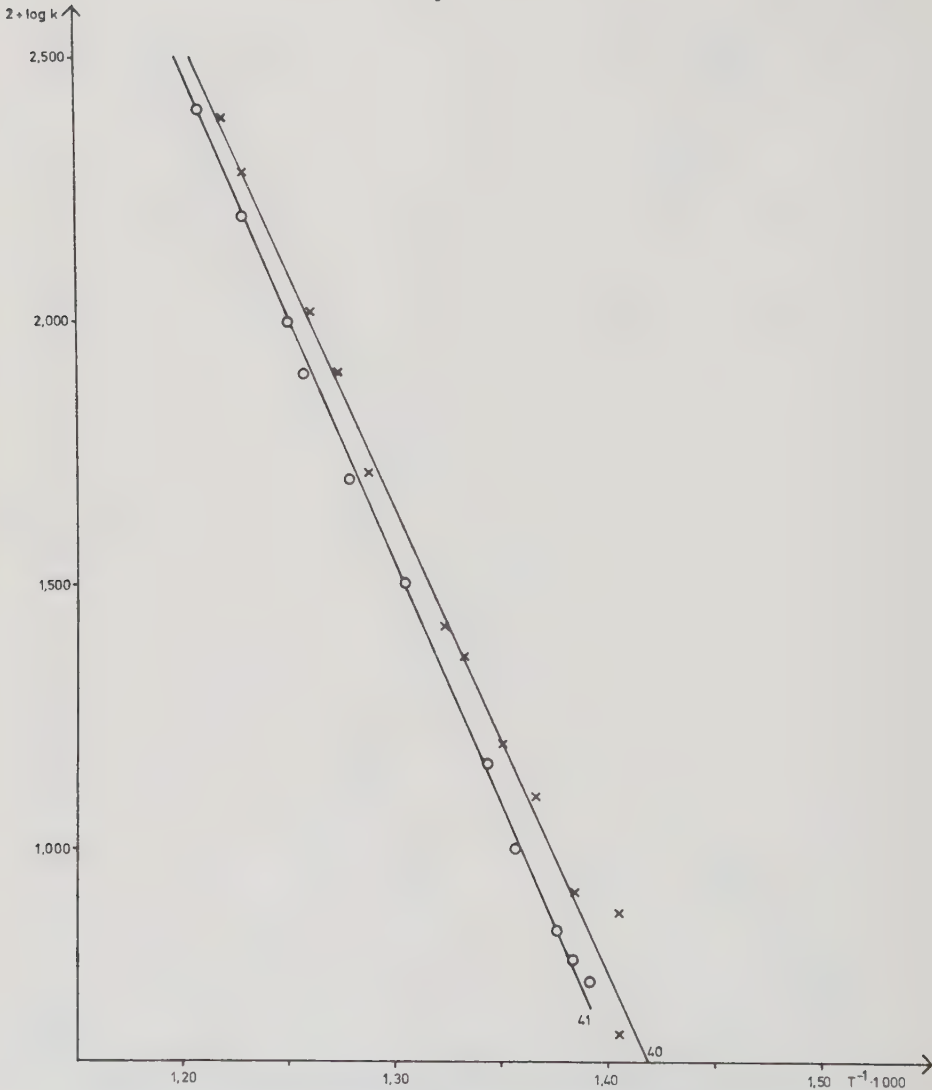


Abb.27 Arrheniusdiagramme für die Katalysatoren 40 und 41
Die Geraden für die Katalysatoren 42 und 43 ver-
laufen ähnlich der Geraden 41, der gemeinsame
Schnittpunkt liegt bei $1,19 (T^{-1} \cdot 1000) = 840^\circ \text{K}$.

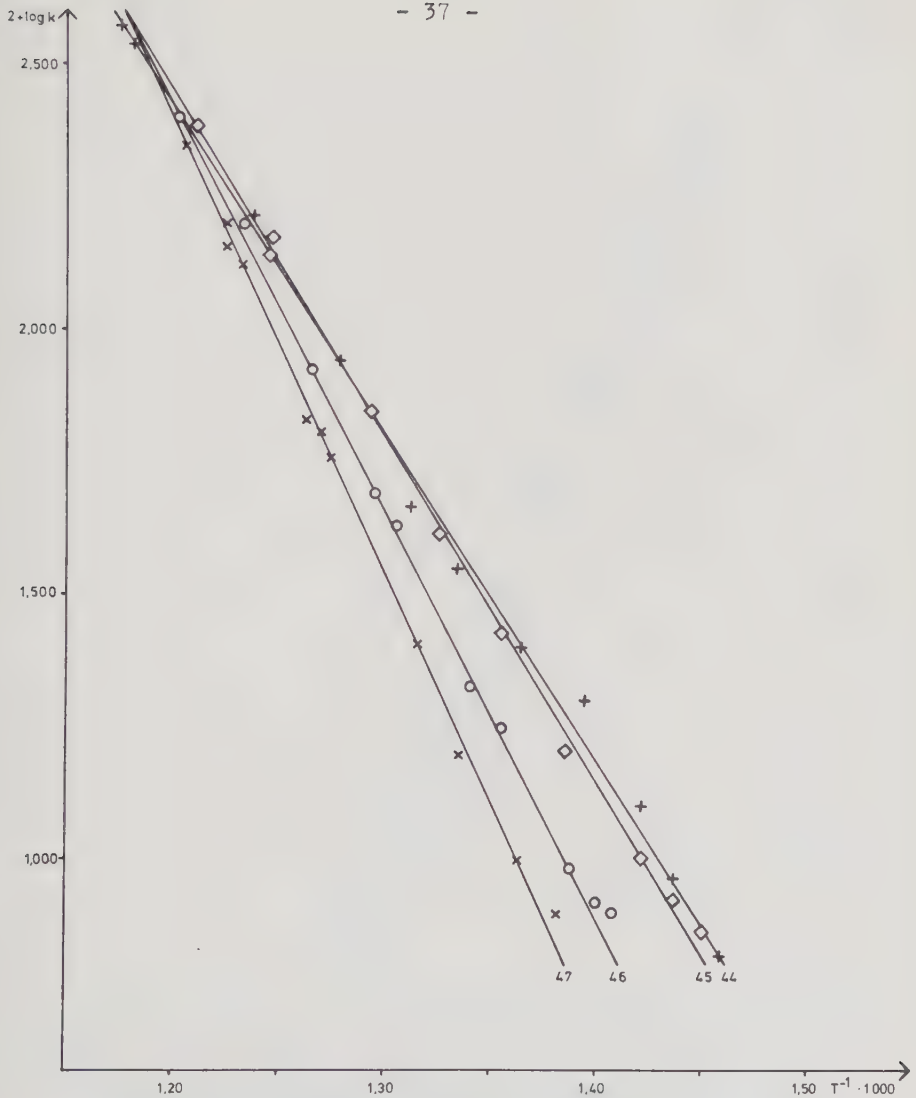


Abb.28 Arrheniusdiagramme für die Katalysatoren 44-47
 Der gemeinsame Schnittpunkt liegt bei ca.
 $1,19 (T^{-1} \cdot 1000) = 840\text{ K}$.

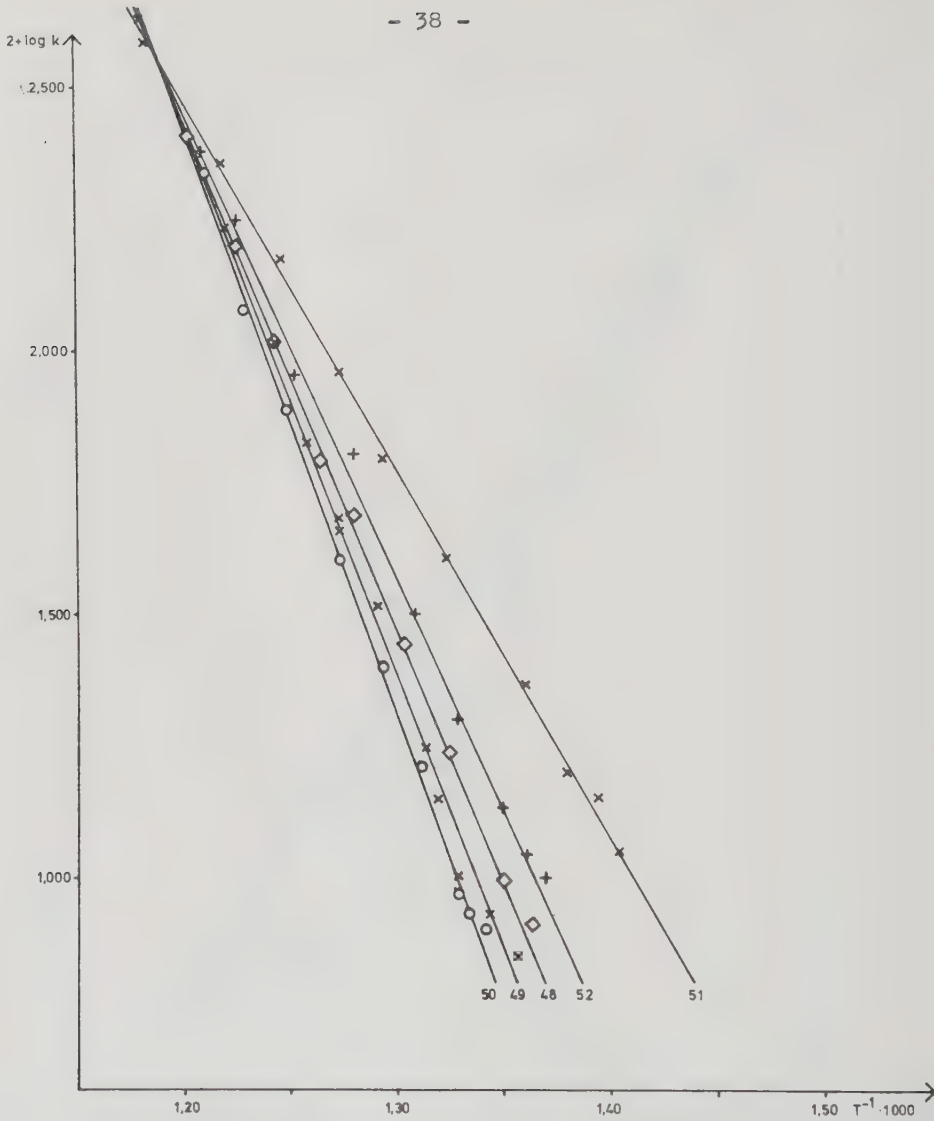


Abb.29 Arrheniusdiagramme für die Katalysatoren 48-52
 Der gemeinsame Schnittpunkt liegt bei ca.
 $1,19 (T^{-1} \cdot 1000) = 840^\circ \text{K}$.

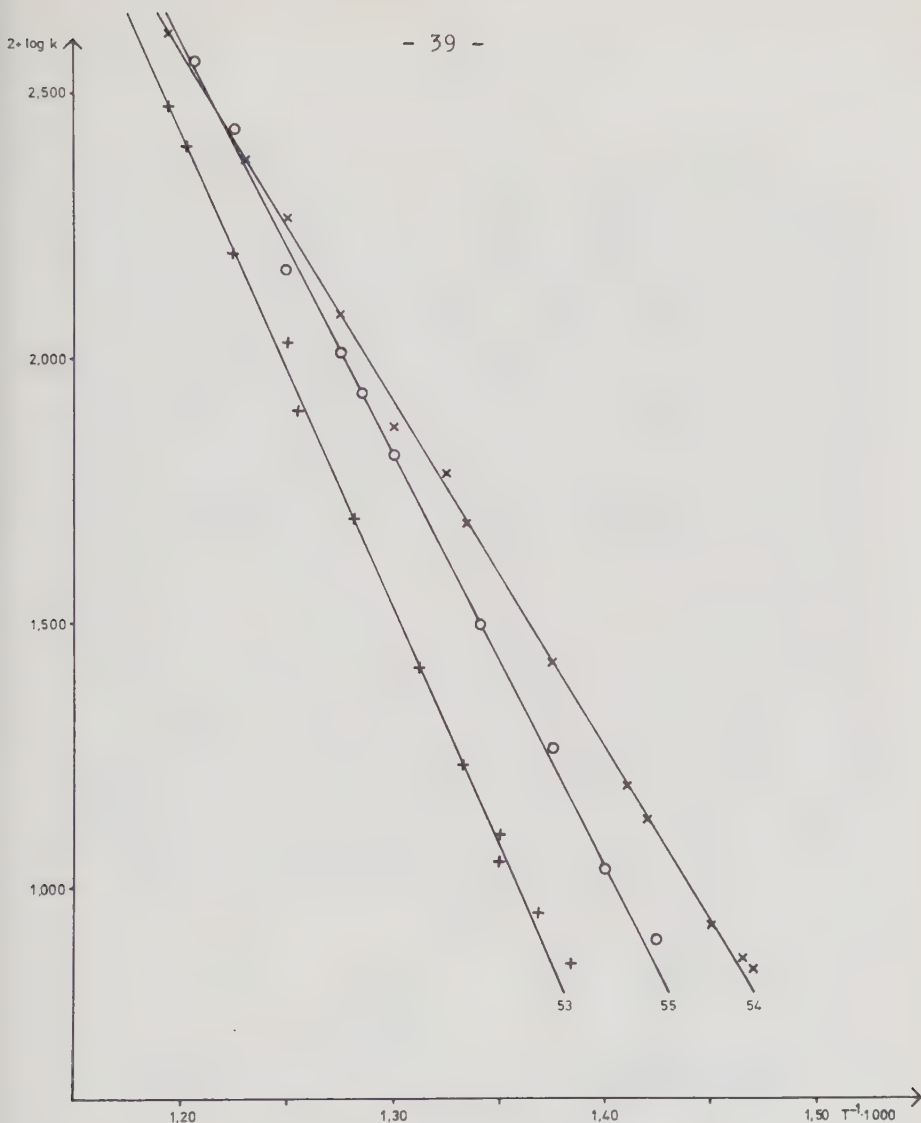


Abb.30 Arrheniusdiagramme für die Katalysatoren 53-55
Die Geraden der Katalysatoren 56 und 57 liegen fast
gleich mit der von Kat.55, der gemeinsame Schnittpunkt liegt bei 1,21 ($T^{-1} \cdot 1000$) = 827°K.

4.7. Darstellung der Ergebnisse

Im ersten Teil der Arbeit wurde eine Abhängigkeit der scheinbaren Aktivierungsenergie von der Nickeloxidschichtdicke auf dem Träger gefunden. Hierbei stellte sich heraus, daß die aktive Randschicht ihre größte Wirksamkeit im Bereich einer Dicke von 100-130 Å hatte. Die scheinbare Aktivierungsenergie im Maximum beträgt bei Silber etwa 42-44 kcal/Mol, bei Gold 38-39 kcal/Mol und bei Palladium ca. 34 kcal/Mol. Bei weiter verringerter Schichtdicke fällt die scheinbare Aktivierungsenergie wieder, und bei vergrößerter Schichtdicke verringert sie sich ebenso, und zwar bis auf den Wert von reinem Nickeloxid. Um den Bereich der Schwankungen aufzuzeigen, sind jeweils auch die reinen Metalle vermessen worden (Abb.31). Es zeigt sich eine gute Übereinstimmung der Resultate, insoweit Silber als Träger verwendet worden ist, mit der SIEGERTSchen Arbeit (30). Bei den anderen Trägermetallen lagen bisher keine Ergebnisse vor.

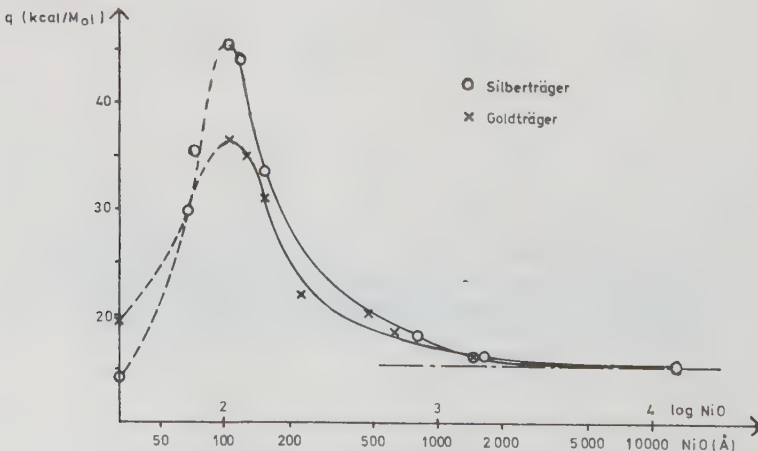


Abb. 31 Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom log der NiO-Schichtdicke

Die Untersuchung der Gold-Palladiumlegierungsreihe (siehe Versuche Nr.16-34) brachte folgendes Ergebnis. Mit zunehmendem Zusatz von Palladium zu Gold fällt die Aktivierungsenergie. Hierbei sieht es so aus, wie wenn die Aktivierungsenergie von reinem Gold bis zu einem Atomverhältnis von ca. Au:Pd = 1:2 fällt und dann bis zu reinem Palladium weitgehend gleich bleibt. Folgende Abbildung³², bei der die Werte der Aktivierungsenergie auf eine Schichtdicke von $106 \text{ \AA}$ interpoliert worden sind, veranschaulicht diesen Sachverhalt.

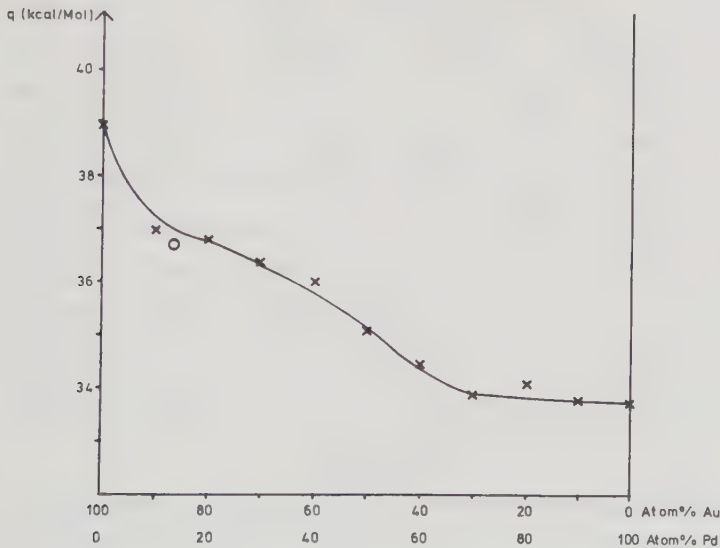


Abb. 32 Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Zusammensetzung des Trägers, interpoliert auf eine NiO-Schichtdicke von $106 \text{ \AA}$
o Wert der Au/Pt-Legierung (15 Atom% Pt)

Um ein weiteres Ergebnis der Versuche mit den Gold-Palladiumlegierungen aufzuzeigen, wurde - aus nachfolgender Abb. 33 ersichtlich - der Logarithmus der Nickeloxidschichtdicke gegen die Aktivierungsenergie aufgetragen. Aus der Fächerung der Meßpunkte ist deutlich zu ersehen, daß der Einfluß der Schichtdicke, was praktisch der Steigung der gemeinsamen Kurven entspricht, den größeren Einfluß gegenüber der Änderung des Legierungspartners im Träger, entsprechend der Streuung der Punkte in Richtung der Ordinate zwischen den beiden Kurven, ausübt. In dem hier aufgezeigten engen Bereich der Schichtdicke von 100-360 Å variiert die Aktivierungsenergie zwischen 37 und 17 kcal/Mol. Durch die weitestmögliche Änderung der Anteile von Gold und Palladium in der Trägerlegierung hingegen ändert sich auf eine Schichtdicke aus diesem Bereich bezogen die Aktivierungsenergie nur um maximal 5 kcal/Mol. Diese maximale Änderung der Aktivierungsenergie um 5 kcal/Mol tritt außerdem nur im ausgezeichneten Schichtdickenbereich von ca. 100-130 Å auf und wird dann mit steigender Schichtdicke kleiner. Durch die Annäherung der beiden Kurven wird dieses angezeigt.

Die Gold-Platinlegierung ergab ebenso einen erniedrigten Wert der maximalen Aktivierungsenergie von 36,0 kcal/Mol, der sich - wie aus den vorhergehenden Abbildungen ersichtlich - gut in die Reihe der Gold-Palladiumlegierungen einpaßt.

Die anderen Goldlegierungen jeweils gleicher Elektronenkonzentration ergaben höhere Werte für die maximale Aktivierungsenergie, die sogar noch über die bei Silber als Träger hinausgingen. Es ergaben sich im Mittel Werte zwischen 44-47 kcal/Mol.

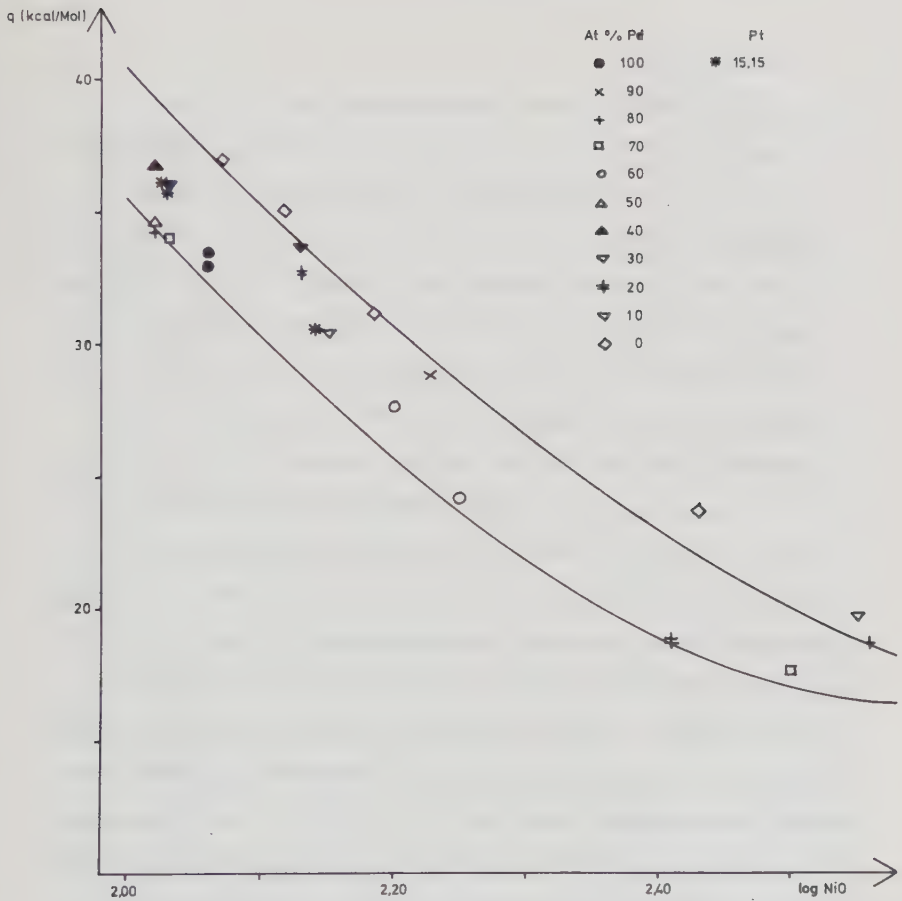


Abb.33 Abhängigkeit der Aktivierungsenergie von der Trägerzusammensetzung und dem Logarithmus der NiO-Schichtdicke

5. Deutung und Diskussion

5.1. Einführung

Die heterogen katalysierte Kohlenmonoxidverbrennung ist schon an den verschiedensten Materialien untersucht worden, so auch an vielen halbleitenden Oxiden. Es liegen aus den vergangenen Jahren viele Arbeiten vor, die unterschiedliche Parameter für den Reaktionsverlauf verantwortlich machen. So sind z.B. die Oberflächengeometrie (45), die Kontraktion der Elementarzelle durch Einbau von Fremdionen (46) als bedeutsam für die katalytische Aktivität postuliert worden. Andererseits hat man versucht, Beziehungen zwischen magnetischen Eigenschaften und der katalytischen Aktivität (47) herzustellen. Die Mehrzahl der Arbeiten aber bringt die katalytische Aktivität, wie eingangs schon erwähnt, mit der Elektronenkonfiguration in Zusammenhang (16,18,19,25,48-53). Die Elektronenkonfiguration nämlich gibt Aufschluß über Energiezustände und Fehlordnung im Halbleiter. Die katalytische Aktivität wird weiterhin in Zusammenhang gebracht mit den Elektronenaustrittsarbeiten der Metalle und Legierungen und den besonderen Kristallflächen, die auf Grund der spezifischen Symmetrie der Orbitale spezifische Eigenschaften haben sollen (54-61). Die Ergebnisse dieser Arbeit sollen nun unter Betrachtung dieses elektronischen Aspekts und unter der Voraussetzung, daß die Kohlenmonoxidoxydation eine Donatorreaktion ist, wie SCHWAB und Mitarbeiter (18-20,42) zeigen konnten, erläutert werden.

5.2. Modellvorstellung der Wirkungsweise von Katalysator-träger, Halbleiterrandschicht und Adsorbat

Wenn ein Metall mit einem Halbleiter in leitenden Kontakt tritt, gleichen sich deren Fermi-niveaus aneinander an. In unserem Fall liegt das Fermi-niveau des p-halbleitenden Nickeloxids tiefer als das des Edelmetallträgers. Der Ausgleich erfolgt nun dadurch, daß Elektronen vom Edelmetall zum Nickeloxid fließen. Wenn nun das Fermi-niveau des Trägers durch Dotierung gesenkt, wie im Falle des Palladium- und Platinzusatzes, oder gehoben, wie im Falle der unedlen Legierungsbestandteile, wird, so werden im Vergleich zum unlegierten Träger etwas weniger oder etwas mehr Elektronen vom Träger in den Halbleiter übertreten.

Zur Aktivierung einer Donatorreaktion, wie der Kohlenmonoxidoxydation, müssen nun Elektronen von dem adsorbierten Molekül in die Halbleiterschicht übertreten. Der Übertritt dieser Elektronen wird nun sicherlich erschwert, wenn durch einen weiteren Übertritt von Elektronen aus dem Metallträger in den Halbleiter das Fermi-niveau des Halbleiters angehoben wird. Andererseits wird der Übertritt erleichtert und damit die Reaktion mutmaßlich katalytisch stärker aktiviert, wenn der Übertritt von Elektronen aus dem Metallträger in den Halbleiter erschwert wird. Dieses kann eben dadurch geschehen, daß durch Dotierung das Fermi-niveau des Metallträgers gesenkt wird.

Diese Verhältnisse werden in der SCHOTTKYschen Randschichttheorie (62) und in der Elektronentheorie der Katalyse nach

WOLKENSTEIN (15) beschrieben; weiterhin hat hierzu HAUFFE (63) wichtige Beiträge erarbeitet.

5.3. Grundlagen der Elektronentheorie

Die Grundlagen der WOLKENSTEINschen Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern gehen von der Adsorption aus. Hierbei wird die physikalische von der chemischen Adsorption (Chemisorption) unterschieden. Der Unterschied liegt in der Verschiedenartigkeit der Kräfte, die die adsorbierten Moleküle an die Oberfläche des Festkörpers binden. Bei der physikalischen Adsorption sind dies hauptsächlich die VAN DER WAALSchen Kräfte und die elektrostatische Polarisierung. Bei der uns hier interessierenden Chemisorption sind die Kräfte, wie der Name bereits andeutet, chemischer Art. Es bildet sich eine chemische Verbindung des Moleküls mit dem Festkörper, hervorgerufen durch Kovalenzkräfte, zu denen in verschieden starkem Maße Ionenwechselwirkungen hinzutreten können. Hierin manifestiert sich die unterschiedliche Fähigkeit des chemisorbierten Moleküls, freie Elektronen oder Defektelektronen des Kristallgitters zur Beteiligung an der Bindung heranzuziehen. Folgende Abbildungen 34 und 35 zeigen die schwache bzw. starke Donatorbindung für das CO-Molekül und die schwache bzw. starke Akzeptorbindung des O₂-Moleküls.

Für den Fall des Sauerstoffs seien sie vorher noch am Beispiel der Chemisorption an ZnO bzw. NiO eingehender erläutert. Im ZnO bedeutet das Vorhandensein eines freien Elektrons ein

einfach geladenes Zn^+ -Ion unter den regulären Zn^{++} -Ionen. Dem Defektelektron entspricht ein O^- -Ion unter den regulären O^{--} -Ionen. Im NiO entspricht ein Ni^+ -Ion einem freien Elektron und einem Defektelektron ein dreiwertiges Ni^{+++} -Ion. Schwache Chemisorption von O_2 bedeutet den Übergang eines Elektrons auf das Sauerstoffmolekül. Infolge der großen Affinität des Sauerstoffmoleküls zum Elektron wird es dieses ganz zu sich herüberziehen und somit ein O_2^- -Ion bilden unter Entstehung eines lokalisierten Defektelektrons im Gitter. Das entstandene Gebilde ist elektrisch neutral und hat ein Dipolmoment, dessen negativer Pol vom Gitter weg gerichtet ist. Ein freies Defektelektron ist also an der Bindung nicht beteiligt. Den Übergang zur starken Chemisorption (Akzeptorbindung) deutet die Lokalisierung des Elektrons bzw. Delokalisierung des Defektelektrons an.

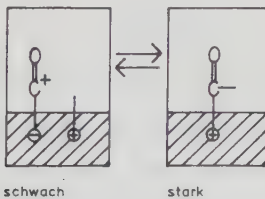


Abb. 34 Chemisorption von Kohlenmonoxid

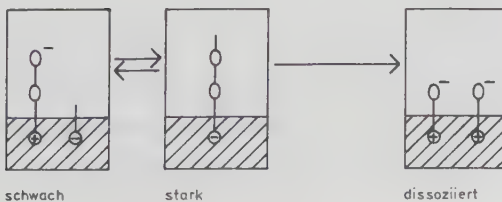


Abb. 35 Chemisorption von Sauerstoff

Im Fall der schwachen Chemisorption liegen valenzgesättigte Gebilde vor. Im Fall der starken Chemisorption liegen Ionenradikale vor. Chemisorbierter Sauerstoff liegt gewöhnlich dissoziiert unter Bildung zweier lokalisierter Defektelektronen vor. Durch Delokalisierung der Defektelektronen oder Lokalisierung freier Elektronen wird der Sauerstoff in den reaktionsfähigen Zustand überführt. Hierin äußert sich die Fähigkeit chemisorbierter Teilchen, während ihrer Lebensdauer im adsorbierten Zustand den Charakter der Chemisorption infolge von Lokalisierung bzw. Delokalisierung von freien Elektronen bzw. Defektelektronen zu ändern. Die hierbei entstehenden jeweiligen Anteile bestimmter Chemisorptionsformen und dadurch die Reaktionsfähigkeit der chemisorbierten Teilchen werden durch das Fermi-niveau an der Katalysatoroberfläche bestimmt.

Somit hängen vom Fermi-niveau ab:

- die Chemisorptionsfähigkeit der Oberfläche;
- Größe und Vorzeichen der Oberflächenladung bei bestimmter Bedeckung durch an der Oberfläche chemisorbierte Teilchen;
- der Anteil verschiedener Chemisorptionsformen;
- die Reaktionsfähigkeit der chemisorbierten Teilchen, d.h. die Wahrscheinlichkeit, mit der sie im radikalischen oder valenzgesättigten Zustand verbleiben;
- die katalytische Aktivität und eventuelle Selektivität einer Oberfläche hinsichtlich einer bestimmten Reaktion.

Dadurch stellt das Fermi-niveau gewissermaßen den Schlüssel für die Steuerung der Aktivität eines Katalysators dar.

Da das Fermi-niveau den Anteil verschiedener Chemisorptionsformen bestimmt, bestimmt es auch die Konzentration der freien Elektronen und Defektelektronen an der Katalysatoroberfläche. Die Elektronentheorie wiederum sieht im Halbleiter ein Reservoir von freien Elektronen und Defektelektronen, die am katalytischen Prozess beteiligt werden können und die die Funktion freier Valenzen haben. Der Katalysator hat also darin seine reaktionsbeschleunigende Wirkung, daß er dem katalytischen Prozess freie Valenzen liefert.

Das bereits Gesagte betrachtete ausschließlich die Oberfläche des Katalysators. Wir wollen nun die Eigenschaften des Halbleiterkatalysators nach dem Bändermodell skizzieren und dann in Zusammenhang mit den adsorbierten Teilchen bringen.

Das Bändermodell unterscheidet Grund- oder Valenzband und Leitfähigkeitsband. Das Valenzband ist voll mit Elektronen besetzt. Im Leiter ist das Leitfähigkeitsband teilweise besetzt, oder es überlappt das Valenzband. Im Gegensatz dazu ist das Leitfähigkeitsband im Halbleiter leer und vom Valenzband durch eine verbotene Zone getrennt. Die Breite der verbotenen Zone ist ein Ausdruck für die Eigenleitfähigkeit von Halbleitern.

Die an der Katalysatoroberfläche adsorbierten Akzeptor- bzw. Donatorteilchen haben eine Affinität zu freien Elektronen bzw. Defektelektronen des Halbleiters. Dies äußert sich durch lokalisierte Akzeptor- bzw. Donatorterme in der verbotenen Zone. Nachstehende Abbildung 36 veranschaulicht diesen Sachverhalt.

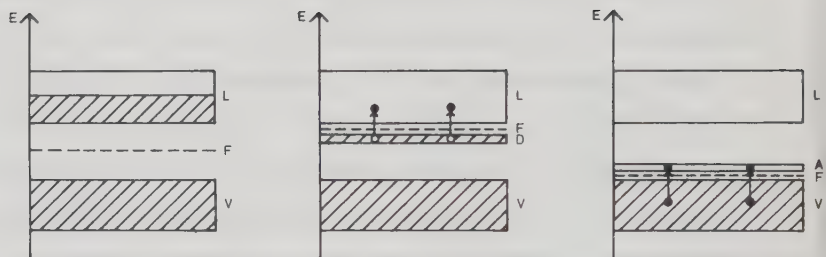


Abb.36 Schematische Darstellung des Bändermodells für:
 ein einwertiges Metall (z.B. Ag) einen n-Halbleiter (z.B. ZnO) einen p-Halbleiter (z.B. NiO)

L = Leitfähigkeitsband D = Donatorterm
 V = Valenzband A = Akzeptorterm = Störterme
 F = Fermikante
 • = Elektronen
 ○ = Ionen
 ◦ = Defektelektronen

Bei starker Chemisorption an der Oberfläche des Halbleiterkatalysators erfolgt eine Aufladung der Oberfläche, wodurch sich die Energiebänder des Halbleiters im Bereich einer Randschicht biegen. Akzeptoren erzeugen eine negative Aufladung der Oberfläche und eine positive Aufladung der Randschicht. Donatoren erzeugen eine positive Aufladung der Oberfläche und eine negative Aufladung der Randschicht. Wenn wir näherungsweise davon ausgehen, daß die Oberflächenladung gleichmäßig verteilt ist, sieht die Bänderbiegung im Schnitt so aus (Abb.37):

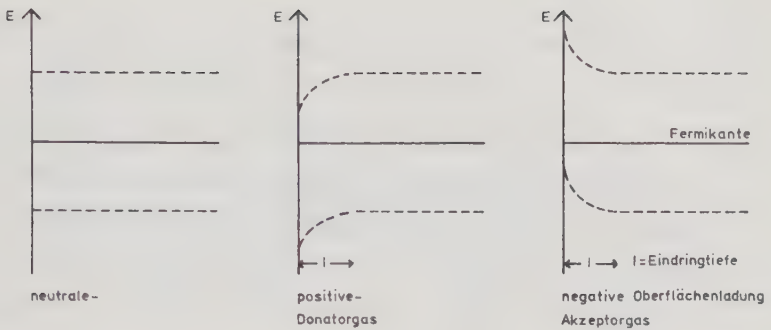


Abb.37 Bänderbiegung durch Oberflächenladung

Zusätzlich zu dem hier auftretenden Problem an der Phasengrenze Halbleiter-Adsorbat haben wir in unserer Arbeit auf der anderen Seite den Halbleiter in leitendem Kontakt mit einem Metall. Wie unsere Versuchsergebnisse zeigen, beeinflusst der Metallträger die katalytische Aktivität bei genügend dicken Halbleiterschichten ($>1000 \text{ \AA}$) nicht, bei dünneren Halbleiterschichten allerdings teilweise ganz beträchtlich. Das Metall scheint durch den Halbleiter hindurchzuwirken. Vorher wurde schon gesagt, daß das Adsorptionsvermögen und damit die katalytische Aktivität von der Lage des Fermi-niveaus an der Halbleiteroberfläche bestimmt wird, so bedeutet dieses nichts anderes, als daß der Metallträger die Lage des Fermi-niveaus relativ zu den Bändern verändert, und zwar nur im Bereich einer gewissen Randschicht. Es ergibt sich also wieder eine Bänderbiegung (s. Abb.38) unter Anhebung des Fermi-niveaus im defektleitenden Nickeloxid, da dessen Fermi-niveau tiefer liegt als das des Edelmetallträgers.

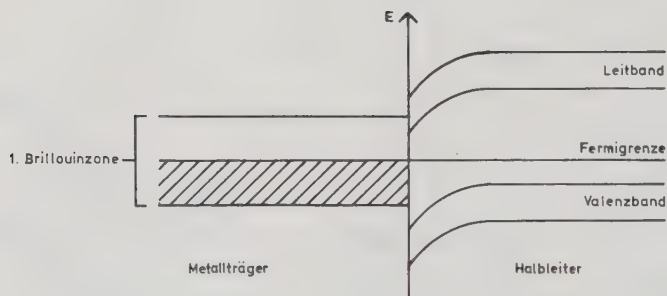


Abb.38 Der Kontakt Metall-Halbleiter im einfachen Bändermodell
Anreicherungsrandschicht für Elektronen
Verarmungsrandschicht für Defektelektronen

Der Ausgleich der Fermi-niveaus erfolgt also durch einen Elektronenstrom vom Edelmetallträger zum Nickeloxid. Dieses wiederum hat zur Folge, daß sich die Defektelektronenkonzentration im Nickeloxid verringert, und zwar so, daß die Defektelektronenkonzentration von der Grenzfläche ab in den Halbleiter hinein stetig ansteigt. In genügender Entfernung von der Grenzfläche wird die Defektelektronenkonzentration wiederum ortsunabhängig. Wenn man sich im Bereich der Randschicht befindet, beeinflußt der Träger den Halbleiter so, als ob er mit einem Elektronendonator beschickt wäre. Wenn nun gleichzeitig die Randschichtdicke (L) kleiner ist als die obige Eindringtiefe (l) durch Oberflächenladung bei der Adsorption, muß also die Adsorptionsfähigkeit und damit die katalytische Aktivität von der Defektelektronenkonzentration der Phasengrenze Halbleiter-Adsorbat abhängig werden. Durch den Begriff der Elektronenaustrittsarbeit erläutert, bedeutet dieses:

bei einer bestimmten Randschichtdicke ($L < l$) ist die katalytische Aktivität der Randschicht für eine Donatorreaktion um so größer, je größer die Elektronenaustrittsarbeit des als Träger dienenden Metalls ist; denn bei größerer Elektronenaustrittsarbeit erfolgt nur eine geringe Verminderung der Defektelektronenkonzentration im Halbleiter durch einen geringeren Elektronenfluß vom Träger in die Halbleiterrandschicht.

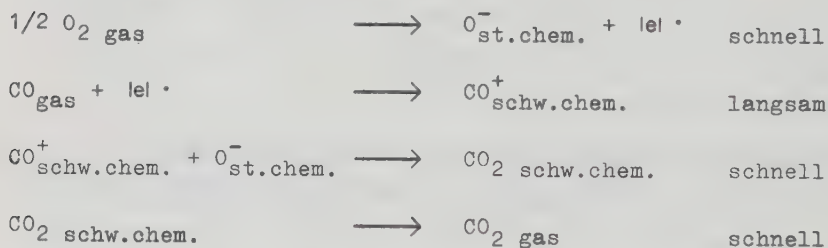
Für eine Akzeptorreaktion gilt umgekehrt sinngemäß das Gleiche. Einzelheiten hierzu bringt WOLKENSTEINs Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern (15). Zur Deutung unserer Ergebnisse mag diese qualitative Beschreibung genügen.

5.4. Mechanismus und Reaktionsordnung der CO-Oxydation

Die Reaktionsordnung der CO-Oxydation an Nickeloxid ist nach SCHWAB und Mitarbeitern (18,20) erste Ordnung nach CO und unabhängig von O_2 und CO_2 bei Verwendung stöchiometrischer Gasgemische oder Sauerstoffüberschuß.

Über den Mechanismus liegen zahlreiche Untersuchungen (zusammenfassend siehe 64,65) vor, auf Grund der verschiedenartigsten Versuchsbedingungen ist er dennoch nicht mit letzter Gültigkeit geklärt. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt muß nach unseren Ergebnissen und nach Literaturangaben die schwache Chemisorption des Kohlenmonoxids sein. Bei der schwachen Donatorbindung bildet sich ein CO^+ -Komplex. Solche Komplexe sind von STONE (66) an Kupfer-(II)-oxid und von ROGINSKY (67) an Nickeloxid nachgewiesen worden.

Diesen Sachverhalt kann man im Einklang mit WOLKENSTEIN nur so erklären, daß Sauerstoff dissoziiert stark chemisorbiert ist und CO und CO₂ schwach chemisorbiert vorliegen. Daraus ergibt sich folgender Mechanismus, der auch in Einklang mit der vorliegenden Arbeit steht:



Hierbei sind in der Literatur (68) beschriebene CO₃-Komplexe nicht berücksichtigt worden. Deutlich kommt aber zum Ausdruck, daß das Vorhandensein vieler Defektelektronen $|\text{e}| \cdot$ sich auf die Aktivierung des geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionsschrittes günstig auswirkt.

In diesem Zusammenhang scheint es interessant, auf eine Arbeit von CHON und PRATER (69) hinzuweisen, die den Halleffekt bei der CO-Oxydation an dotiertem Zinkoxid gemessen haben. Sie kamen zu folgendem Befund:

- bei der Adsorption von Sauerstoff verschwindet für jedes O-Atom ein Elektron aus dem Leitfähigkeitsband (das bedeutet starke Chemisorption);
- Kohlendioxid verändert die Elektronenkonzentration im Leitfähigkeitsband nicht;
- Kohlenmonoxid verändert die Elektronenkonzentration im Leitfähigkeitsband bei O₂-freier Oberfläche fast nicht;

- bei O_2 -bedeckter Oberfläche erscheint für jedes chemisorbierte CO-Molekül ein Elektron im Leitfähigkeitsband.

Diese von unseren Ergebnissen für einen anderen Halbleiter erhaltenen abweichenden Resultate stehen im Einklang mit (15,20). Das n-leitende Zinkoxid hat einen anderen Reaktionsmechanismus und eine andere Kinetik. Zinkoxid gibt Elektronen an das Adsorptiv ab und bildet negative Chemisorptions-schichten. Es liegt eine Akzeptorreaktion vor. Die Zwischenstufen der CO-Oxydation an p- oder n-Halbleitern müssen also unterschiedlich sein.

5.5. Die Größe der Aktivierungsenergie an den reinen Trägern
Die Aktivierungsenergie steigt in der Reihenfolge Silber, Gold, Palladium an. Die Literaturwerte (41) für Silber und Palladium konnten bestätigt werden. Bei Gold erhalten ELEY und DAGLISH (70) eine Aktivierungsenergie von 0 bis 2 kcal/Mol, sie arbeiten allerdings mit einem stöchiometrischen Gemisch bei nur 0,2 Torr Druck. Bei zunehmendem Goldgehalt ihrer Legierungen mit Palladium steigt die Aktivierungsenergie anfangs. Dieses Verhalten wird nicht erklärt. Bei uns fällt sie im Einklang mit (42) für die homologe Gold-Platinlegierung. Wir erklären dieses Verhalten durch die abnehmende Elektronenkonzentration, die nach HUME-ROTHERY (21) bei 15 Atom% Pt in Au, 0,85 beträgt. Dieses muß eine Donatorreaktion begünstigen. Die Gold-Palladiumlegierungen sind von uns in dieser Hinsicht nicht untersucht worden.

5.6. Die Größe der Aktivierungsenergie mit variierender Schichtdicke

Über diesen Effekt, in der Arbeit (30) bereits bestätigt, ist in der Theorie bereits ausführlich gesprochen worden. Eindeutig geklärt ist, um bei den dicken Nickeloxidschichten zu beginnen, daß bei Schichtdicken oberhalb $1000 \text{ \AA}$ die Aktivierungsenergie für reines Nickeloxid erhalten wird, wie sie SCHWAB und BLOCK (20) und andere Arbeitskreise (71,72) zu $16,0 \text{ kcal/Mol}$ gefunden haben. Ebenso klar ist das Auftreten der Randschicht mit stark veränderten katalytischen Verhältnissen. Ob die Aktivierungsenergie als Funktion der NiO -Schichtdicke bei einer bevorzugten Schichtdicke gegen einen konstanten Wert geht oder ein Maximum durchläuft, konnte nicht endgültig entschieden werden. Es sieht aber wohl so aus, als ob ein Maximum durchlaufen wird, denn bei weiter verringerter Schichtdicke nimmt die Aktivierungsenergie zuerst langsam ab, um dann ein unkonstantes Gebiet zu erreichen, dieses ist in (30) durch eine Influenzwirkung des anionisch chemisorbierten Sauerstoffs auf die leicht verschiebbaren Metallelektronen versucht worden zu erklären. Vielleicht ist es aber auch einfach so, daß bei einem Durchschnitt von nur etwa 10 Moleküllagen Nickeloxid die Bedeckung zu ungleich oder auch löcherig wird und dadurch ein gemischter Wert für die Aktivierungsenergie gefunden wird.

5.7. Die Größe der Aktivierungsenergie mit variierendem Träger

Bei einem Vergleich der Aktivierungsenergien bezogen auf eine konstante Schichtdicke von $106 \text{ \AA}$ ergeben sich folgende Werte:

Tabelle 5

Träger	Aktivierungsenergie (kcal/Mol)
Silber	42-44
Gold	38-39
Palladium	34

Wir stellen fest, daß die Aktivierungsenergie vom Silber- über Gold- zum Palladiumträger hin abnimmt. Silber hat also das höchste, Palladium das niedrigste Fermi-niveau (siehe auch 5.11.). Der Ausgleich der Fermi-niveaus erfolgt durch einen Elektronenübertritt zum Halbleiter. Die Zahl der übergetretenen Elektronen steht im direkten Verhältnis zur Verminderung der Defektelektronenzahl im Halbleiter. Wenn also mehr Elektronen in den Halbleiter eintreten, verbleiben weniger Defektelektronen. Die Defektelektronen sind nun aber die katalytischen Träger oder Aktivatoren einer Donatorreaktion. Somit ist die katalytische Aktivierung bei Silber am geringsten, darauf folgt das Gold, und beim Palladium ist im Verhältnis dieser drei Metalle die katalytische Aktivierung am größten.

5.8. Die Größe der Aktivierungsenergie mit variierender Elektronenkonzentration im Träger

Die Elektronenkonzentration einer Legierung ergibt sich aus dem Verhältnis der Valenzelektronen zur Zahl aller teil-

nehmenden Atome. Die Zahl der Valenzelektronen ergibt sich aus der normalen Wertigkeit der teilnehmenden Atome, wobei die Metalle der Eisen-Kobalt-Nickel-Gruppe nullwertig zu zählen sind. Die Berechtigung hierfür leitet HUME ROTHERY (21) aus ihrem magnetischen Verhalten ab, da die ursprünglich auf Grund ungepaarter d-Elektronen paramagnetischen Stoffe unter Auffüllung ihrer d-Schalen diamagnetisch werden. In der Reihe der Gold-Palladiumlegierungen nimmt also die Elektronenkonzentration von 1,0 bei reinem Gold um jeweils 0,1 ab unter Einlegierung von jeweils 10 Atom% Palladium. Die Elektronenkonzentration unserer Gold-Platinlegierung ist dementsprechend 0,85. Die Elektronenkonzentration der anderen Goldlegierungen ist so gewählt worden, daß sie für alle gleich wird und sich auf 1,12 beläuft. Das ist die Erklärung für die nach Tabelle 1 scheinbar willkürlich gewählten Mengen unedlen Metalls. Die Gold-Zinnlegierung mit 1,0 Gew% = 1,65 Atom% Sn hat eine Elektronenkonzentration von aufgerundet 1,05. Legierungen mit höheren Elektronenkonzentrationen sind nicht hergestellt worden, da die α -Phasen vielfach nicht bis zu dem von HUME-ROTHERY geforderten Wert einer Elektronenkonzentration von 1,31 reichen, was einem Verhältnis von 21/16 entspricht.

Festzustellen ist nun zuerst, daß mit steigender Elektronenkonzentration im Träger die maximale scheinbare Aktivierungsenergie der Reaktion zunimmt. Das beweist nach den Ausführungen im theoretischen Teil das Vorliegen einer Donatorreaktion. In dieser Beziehung scheint der Vergleich mit einer Arbeit

von SCHWAB und Mitarbeitern (10,73) interessant, die eine andere Donatorreaktion, nämlich den Ameisensäurezerfall an α -Phasenlegierungen des Silbers untersucht haben, wobei sie eine Abhängigkeit von der Elektronenkonzentration fanden, die folgender empirischer Beziehung gehorchte:

$$q = q_{\text{Ag}} + a (n - 1)^2$$

Hier ist q_{Ag} die Aktivierungsenergie des reinen Silbers, n die Wertigkeit des Zuschlagmetalls und a eine Konstante für jede Periode des Periodensystems. Es steigt also die Aktivierungsenergie mit dem Quadrat der Zunahme der Wertigkeit, die der Elektronenkonzentration entspricht. Die Aktivierungsenergie einer Donatorreaktion muß also um so größer sein, je größer die Elektronenkonzentration ist, denn diese ist gleichbedeutend mit der Zahl der Valenzelektronen. Abb. 39 zeigt die Richtigkeit dieser Annahme für unsere Maximalwerte.

Wir sagen also, unsere Verhältnisse beschreibend, daß eine Veränderung der Elektronenkonzentration im Träger die Elektronenkonzentration in der Randschicht und somit die relative Lage von dessen Fermi-niveau verändert. Es besteht also zwischen der Elektronenkonzentration im Halbleiter und dem Fermi-niveau im Träger ein ursächlicher Zusammenhang, eine direkte Proportionalität. Denn das hohe Fermi-niveau im Träger verursacht beim Kontakt Träger-Halbleiter ein starkes Ansteigen des gemeinsamen Fermi-niveaus gegenüber dem ursprünglichen im Halbleiter. Ein hohes gemeinsames Fermi-niveau bedeutet aber einen großen Elektronenfluß vom Träger in den Halbleiter und somit eine starke Verringerung der Defektelektronenkonzentration

im Halbleiter. Diese aber wiederum ist für die katalytische Aktivität maßgebend. Somit besteht hier der Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Höhe des gemeinsamen Fermi-niveaus. Dieser Zusammenhang soll ein linearer sein, wie es DERLETH (41) durch Probieren gefunden hat. WOLKENSTEIN dagegen beschreibt nur den allgemeinen Zusammenhang, sagt aber weiterhin einen gleichen Zusammenhang zwischen dem Häufigkeitsfaktor der Reaktion und der Lage des gemeinsamen Fermi-niveaus voraus. Über den Häufigkeitsfaktor der Reaktion soll anschließend einiges gesagt werden.

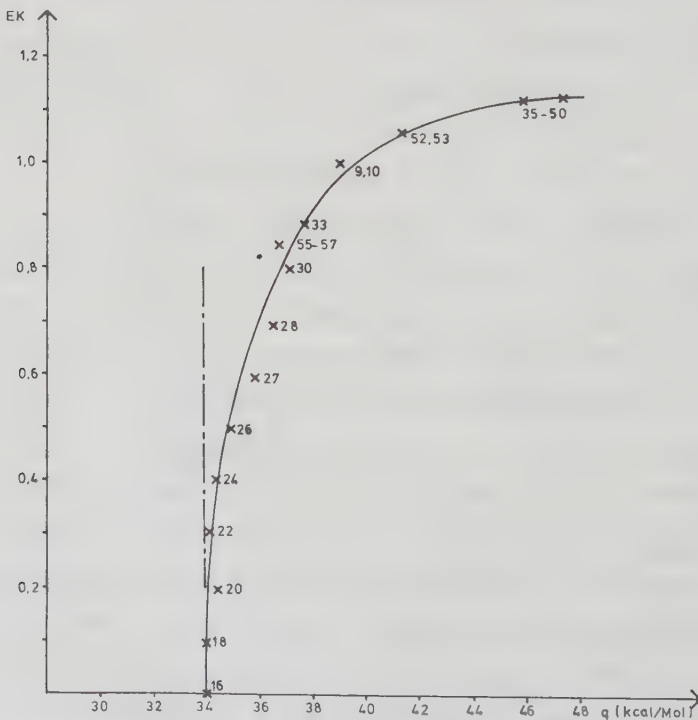


Abb.39 Zusammenhang zwischen der Elektronenkonzentration (EK) und der Aktivierungsenergie (q)
Die Ziffern an den Punkten entsprechen der jeweiligen Katalysatornummer.

5.9. Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und dem Häufigkeitsfaktor

Bei Gültigkeit der ARRHENIUSschen Gleichung (siehe 4.1.) können sowohl die Aktivierungsenergie (q) als auch der Häufigkeitsfaktor (k_0) von den in der Probe enthaltenen Beimengungen abhängen. Es ist also eine bestimmte Beziehung zwischen den Änderungen von q und k_0 für einzelne Proben zu erwarten. Die erste empirische Gesetzmäßigkeit fand CONSTABLE (74); er formulierte

$$\ln k_0 = a + bq$$

a und b bedeuten hierin bestimmte Konstanten. Bei niedriger Aktivierungsenergie soll also auch der Häufigkeitsfaktor in gleichem Maß herabgesetzt werden. Dies ist der sogenannte Kompensationseffekt. Den gleichen Sachverhalt drückt die von SCHWAB und CREMER (75,76) aufgestellte Theta-Regel aus.

$$\ln k_0 = \text{const.} + \frac{q}{R\theta}$$

θ ist hierin diejenige Temperatur, bei der die Reaktionsgeschwindigkeit für alle Katalysatoren der Gruppe gleich ist.

Unsere Versuche bestätigen diese Regel weitgehend. Die Temperatur, für die die Reaktionsgeschwindigkeit für alle Katalysatoren gleich ist, ist annähernd 835°K ; in der SIEGERTSchen Arbeit (30) beträgt sie 990°K . Es gibt aber einige Katalysatoren wie die Kat.Nr.9,10,16 und 17, die dieser Regel nicht exakt gehorchen. Die ersten beiden liegen bei erhöhter Aktivität, die beiden anderen liegen bei erniedrigter Aktivität. Wenn es aus den ARRHENIUS-Diagrammen so scheint, als ob viele

Katalysatoren obiger Gesetzmäßigkeit nicht folgen, so liegt das daran, daß die im einzelnen Fall untersuchten katalytischen Flächen auf Grund des vorhandenen Materials verschieden groß waren. Die überwiegend verwendete Flächengröße war $3,0 \times 6,0$ cm bzw. auf Grund beidseitiger Bedampfung $36,00 \text{ cm}^2$. Auf diese Fläche sind alle Häufigkeitsfaktoren bezogen. Ungenauigkeiten in der Übereinstimmung können auch aus einer unterschiedlich großen aktiven Oberfläche auf Grund variierender Herstellungsbedingungen der Legierungen resultieren.

WOLKENSTEIN sagt zu diesem Sachverhalt, daß es keine lineare Beziehung zwischen dem Logarithmus des Häufigkeitsfaktors und der Aktivierungsenergie geben muß, es kann ebenso eine andere Form dieser Beziehung gelten.

Wenn wir den Häufigkeitsfaktor gegen den Logarithmus der NiO-Schichtdicke auftragen, erhalten wir eine ebensolche Kurve, wie sie für die Abhängigkeit der Aktivierungsenergie vom Logarithmus der NiO-Schichtdicke (Abb.31) erhalten wird. (siehe Abb. 40, Seite 63)

Zur Bestätigung der von CONSTABLE gefundenen Gesetzmäßigkeit tragen wir den Häufigkeitsfaktor, die Werte für die Häufigkeitsfaktoren findet man in den Tabellen unter 4.3. bis 4.6., gegen die maximale Aktivierungsenergie auf und erhalten eine Gerade (siehe Abb. 41, Seite 63).

Die Ziffern an den Punkten entsprechen der jeweiligen Katalysatornummer. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit sind nicht alle eingetragen worden.

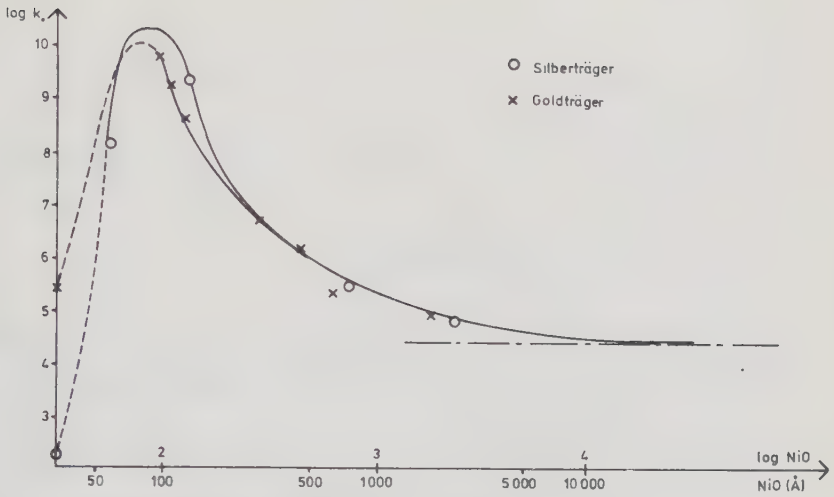


Abb.40 Abhängigkeit des Häufigkeitsfaktors vom log der NiO-Schichtdicke

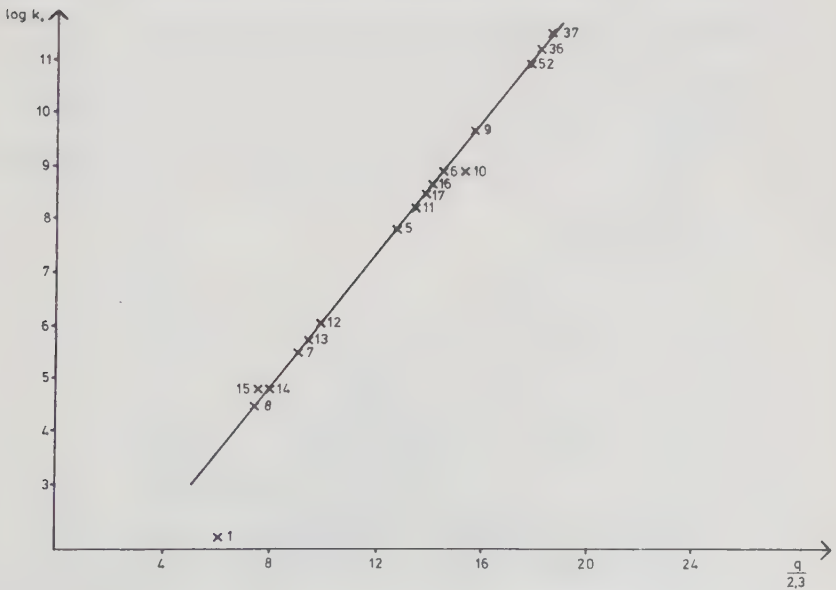
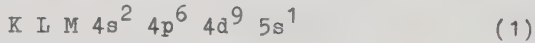


Abb.41 Zusammenhang zwischen Häufigkeitsfaktor und Aktivierungsenergie

5.10. Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Suszeptibilität

Das Palladium mit der Elementnummer 46 kann folgende Elektronenkonfigurationen haben:



Im ersten Fall besitzt es pro Atom ein ungepaartes Elektron, im zweiten Fall besitzt es keine ungepaarten Elektronen. Aus Suszeptibilitätsmessungen ergibt sich, daß Palladiumlegierungen bei Elektronenkonzentrationen von 0,55 bis 0,60 diamagnetisch werden. Die 5s-Elektronen werden also bereits im reinen Palladium anteilig zur Auffüllung verwendet. Den Verlauf der Suszeptibilität in Abhängigkeit vom Legierungsbestandteil zeigt Abb.42 nach (14,77), s. auch (99).

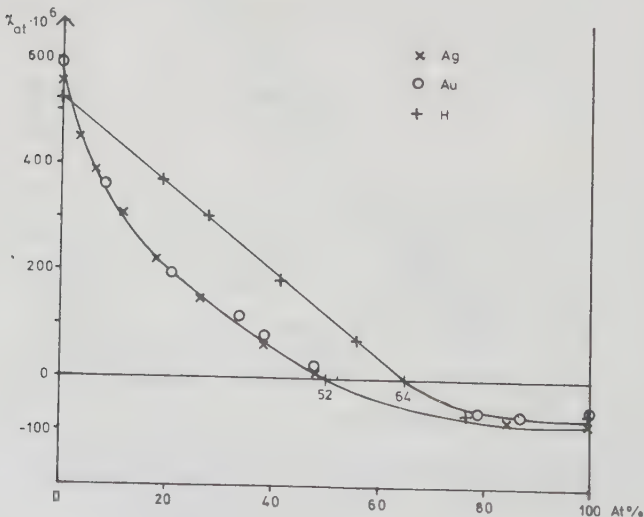


Abb.42 Atomsuszeptibilität von Pd-Legierungen

Der Unterschied in der Zusammensetzung der Legierungen bei der Suszeptibilität von null kann an der Verschiedenartigkeit der festen Lösungen von Silber und Gold bzw. Wasserstoff in Palladium liegen.

In neueren Arbeiten werden durch isochromatenspektroskopische Untersuchungen (78) und die Messung des de HAAS- van ALPHEN-Effekts (79) 0,36-0,38 d-Löcher für reines Palladium erhalten. Die Ergebnisse kommen vielfach den aus katalytischen Messungen erhaltenen Befunden näher. Der Widerspruch kann durch ein bewegliches Bändermodell überbrückt werden, in welchem sich 4d- und 5s-Band geeignet gegeneinander verschieben, sodaß die Zahl der auffüllbaren 4d-Löcher auf 0,55 erhöht wird (80,81).

In Palladium-Silberlegierungen haben wir ein schmales nd-Band, welches mit einem breiten (n+1) s-Band überlappt. In den entsprechenden Goldlegierungen überlappt das schmale nd-Band mit dem (n+2)s-Band. Beide werden bis an die Fermigrenze mit Elektronen besetzt (siehe Abb.43 und Lit.82).

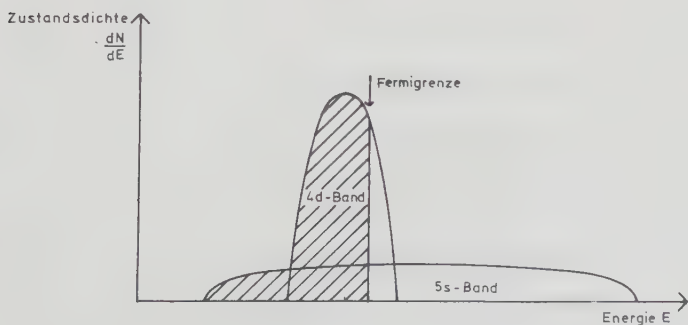


Abb.43 Bandstruktur des Palladiums (schematisch)

Durch die verschiedenen Legierungsanteile ändert sich die Fermigrenze, und damit treten unterschiedlich viele Elektronen in die Halbleiterrandschicht über, dieses ist aber der katalytisch wirksame Bereich, der damit durch die Legierungsbildung auch verändert wird. Indiz hierfür ist die Änderung der Suszeptibilität. Dieser Sachverhalt ist in Abb.32 veranschaulicht. Die Aktivierungsenergie hat für den reinen Goldträger den höchsten Wert und sie fällt bis zu ca. 40 At.% Gold, dann bleibt sie bis zu 0 At.% Gold konstant. Der absolute Unterschied beträgt ca. 5,0 kcal/Mol.

Dieses steht im Einklang mit Arbeiten von ELEY und Mitarbeitern (77,83,84), die an Au-Pd-Drähten die Ameisensäuredehydrierung (Unterschied ca. 6,4 kcal/Mol in gleicher Richtung) und die o-p-H₂-Umwandlung (Unterschied ca. 4,0 kcal/Mol in gleicher Richtung) untersucht haben.

Andere Ergebnisse haben ELEY und DAGLISH (70) bei der CO-Oxydation an Au-Pd-Drähten gefunden. Mit zunehmendem Palladiumgehalt (0-40 %) steigt die Aktivierungsenergie langsam von 0-5,8 kcal/Mol, dann stark bis auf 39,7 kcal/Mol bei 70 At.% Pd und fällt wieder langsam auf 28,3 kcal/Mol bei reinem Pd. Sie erklären dieses aus der Kinetik der Reaktion, die sie bei ihren Versuchsbedingungen (0,2 Torr Druck, stöchiometrisches Gasgemisch) erhalten haben und die von unserer sehr verschieden ist (siehe auch 5.5.).

Die zum Vergleich herangezogenen Arbeiten müssen auch nicht unbedingt Übereinstimmung erheben, da bei unseren Versuchen die Legierungen nur als Träger verwendet wurden, während sie

in den anderen Arbeiten der eigentliche Katalysator waren. Interessant ist nur, daß in zwei Fällen von Donatorreaktionen die Richtung und Größenordnung der Beeinflussung der katalytischen Aktivität durch die Legierungsbildung bei veränderter Suszeptibilität die gleiche war.

Es sind noch keine Modellvorstellungen über den Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Suszeptibilität entwickelt worden. Es gibt aber einige experimentelle Zusammenhänge, die in (82,85) beschrieben worden sind. Für eine Donatorreaktion sollte sich demnach die Aktivierungsenergie und die negativ genommene Suszeptibilität in etwa gleicher Weise mit der Elektronenkonzentration ändern. Anders gesagt, je größer die Zustandsdichte auf der Fermifläche ist und je mehr Zustände für die aus dem Adsorbat aufzunehmenden Elektronen zur Verfügung stehen, desto größer ist die katalytische Aktivität und desto kleiner ist die Aktivierungsenergie. Sinngemäß soll das Umgekehrte für eine Akzeptorreaktion gelten. Es sei aber nochmal darauf hingewiesen, daß diese Zusammenhänge für Übergangsmetalle und ihre Legierungen gelten sollen, wo die freien d-Löcher direkt dem Adsorbat zur Verfügung stehen. Die erhaltenen Suszeptibilitätswerte scheinen auch noch nicht gesichert, da eventuell ferromagnetische Verunreinigungen die Ergebnisse verfälschen (86).

Zur Ergänzung sei an dieser Stelle noch darauf hingewiesen, daß die Aktivierungsenergie im palladiumreichen Gebiet für das Beispiel der Ameisensäuredehydrierung nur dann gilt, wenn in der Legierung keine bevorzugte Orientierung der Kristall-

flächen stattfindet. Nach den Ergebnissen einer anderen Arbeit (87) steigt die Aktivierungsenergie wieder steil bis auf 15,8 kcal/Mol an, da hier durch die Legierungsfilmbildung im Hochvakuum im palladiumreichen Bereich bevorzugt 111-Kristallflächen gebildet worden sind, während im goldreichen Bereich überwiegend 110-Kristallflächen vorhanden waren.

5.11. Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Elektronenaustrittsarbeit

Abschließend soll noch einiges über den Zusammenhang zwischen der Aktivierungsenergie und der Elektronenaustrittsarbeit gesagt werden.

Qualitativ gesehen wird man erwarten, daß bei kleiner Elektronenaustrittsarbeit des Metallträgers in die Halbleiterrandschicht mehr Elektronen leichter übergehen können, als bei großer Elektronenaustrittsarbeit des Trägers. So ergibt sich bei kleiner Elektronenaustrittsarbeit des Trägers eine starke Verminderung der Defektelektronenkonzentration und somit ebenso eine starke Verminderung der katalytischen Aktivität für Donatorreaktionen. Dieses wiederum hat eine erhöhte Aktivierungsenergie zur Folge. Durch theoretische Überlegungen kommt WOLKENSTEIN (15) zu folgendem Schluß: bei einer bestimmten Art der Halbleiterrandschicht und einer bestimmten Dicke (L), wobei diese Dicke (L) kleiner als die Eindringtiefe (l) des Einflusses der Oberflächenladung sein muß, ist das Adsorptionsvermögen und dadurch die katalytische Aktivität

der Randschicht für eine Donatorreaktion um so größer, je größer die Elektronenaustrittsarbeit des Metalls ist, welches sich unter der Randschicht befindet, und zwar unabhängig vom Vorzeichen der Oberflächenladung auf der äußeren Oberfläche. Bei einem Vergleich der glühelektrisch gemessenen Elektronenaustrittsarbeiten nach (88) mit den Aktivierungsenergien bezogen auf eine konstante Schichtdicke von $160 \text{ \AA}$ ergibt sich folgendes Bild:

Tabelle 6

Metallträger	Elektronenaustrittsarbeit (eV)	maximale Aktivierungsenergie (kcal/Mol)
Ag	4,51	42-44
Au	4,54	38-39
Pd	4,85	34
Au/Pd	größer	kleiner
Au/X	kleiner	größer

Das bedeutet eine grobe Bestätigung des oben postulierten Zusammenhanges. Die Elektronenaustrittsarbeiten der unedlen Metalle, in Tabelle 4 mit X bezeichnet, liegen alle unter 4,0 eV, der Wert für Zinn ist 4,11 eV. Alle Werte liegen also wesentlich niedriger als der für Gold gefundene Wert.

DUBEJKO und OLSZEWSKI (89) postulieren aus statistischen Gründen, daß die Elektronenaustrittsarbeit einer Legierung nahe bei der der Komponente mit der niedrigeren Elektronenaustrittsarbeit liegen soll und weitgehend unempfindlich gegen größere Konzentrationsveränderungen sein soll. Wenn das so ist, kann man Elektronenaustrittsarbeiten nicht als Kriterium für die Oberflächenzusammensetzung einer Legierung heranziehen. Möglicherweise reichert sich das Metall mit der

geringeren Elektronenaustrittsarbeit an der Oberfläche an unter Verarmung im Inneren der Legierung. Aus diesen Gründen und aus dem Grunde, daß die angegebenen Elektronenaustrittsarbeiten glühelektrisch gegen ein Hochvakuum gemessen worden sind und in unserem Falle die Elektronenaustrittsarbeit vom Metallträger in die Halbleiterrandschicht das Kriterium ist, ist die Interpretation nicht eindeutig. Zusammenfassend sei nur gesagt, daß der Wert der maximalen Aktivierungsenergie umgekehrt zu dem der glühelektrisch gemessenen Elektronenaustrittsarbeiten verläuft.

Zur inhaltlichen Vervollständigung sei hier noch darauf hingewiesen, daß in der Literatur sehr widersprüchliche Angaben über die Elektronenaustrittsarbeiten vorliegen. Auf Grund unterschiedlicher Meßmethoden, unterschiedlicher Reinheit der Metalle, unterschiedlicher Gegenelektroden, unterschiedlicher Hochvakua und unterschiedlicher Hochvakuum Pumpen streuen die gefundenen Werte um etwa 20 %. Besonders die Werte von Gold und Palladium sind hiervon betroffen. Quecksilberverunreinigungen (aus Pumpen) scheinen die Werte zu erniedrigen, so werden Werte von 5,30 für Gold und 5,22 für Palladium angegeben. Ebenso werden die Werte durch mechanische Bearbeitung (Strecken, Zerkleinern, Polieren) gesenkt und durch thermische Bearbeitung (Sintern) erhöht. Zu diesen Angaben siehe Literatur (90-97). Die Versuche, Zusammenhänge zwischen der Aktivierungsenergie und der Elektronenaustrittsarbeit zu finden, stehen wegen der aufgeführten Schwierigkeiten beim Bestimmen der wahren Elektronenaustrittsarbeit noch ganz am Anfang. HAYES (98) findet zum Beispiel für den N_2O -Zerfall an Ag, Au und Ag-Au-Legierungen

eine abnehmende Aktivierungsenergie mit abnehmender Elektronenaustrittsarbeit. Den gleichen Verlauf der Aktivierungsenergie findet er für Au-Ca-Legierungen mit einem Ca-Anteil von bis zu 1,5 Gew.%, wobei aber auch bei ihm die Elektronenaustrittsarbeiten nicht restlos gesichert sind.

Deshalb sei abschließend noch einmal betont, daß obige Zusammenhänge einen Richtungsverlauf andeuten können, der aber keineswegs gesichert ist, sondern erst durch weiteres experimentelles Material belegt werden muß.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit sollten inverse Mischkatalysatoren, die ein Metall als Träger und einen Halbleiter als katalytisch aktive Komponente enthalten, hinsichtlich ihres Einflusses auf die Aktivierungsenergie der Kohlenmonoxid-oxydation untersucht werden.

Zuerst wurde bestätigt, daß die Aktivierungsenergie mit abnehmender Nickeloxidschichtdicke zunahm und bei ca. 100-130 Å den höchsten Wert erreichte.

Die Aktivierungsenergie ist für verschiedene Träger bei gleichen Halbleiterschichtdicken verschieden. Sie fällt von Silber über Gold zu Palladium, während in gleicher Richtung die glühelektrischen Elektronenaustrittsarbeiten ansteigen.

Bei der Untersuchung einer lückenlosen Gold-Palladium-legierungsreihe zeigte sich, daß die Aktivierungsenergie mit steigendem Palladiumgehalt zunächst abnahm, um vor der Suszeptibilität null an bis zu reinem Palladium einen konstanten Wert zu erreichen. Außerdem wurde deutlich, daß der Einfluß der Schichtdicke auf die Aktivierungsenergie größer ist als der der veränderten Legierungsanteile von Gold und Palladium im Träger.

Weiterhin wurden α -Phasenlegierungen von Gold mit Aluminium, Cadmium, Gallium, Indium, Magnesium, Zinn und Platin untersucht. Die ersten fünf hatten eine Elektronenkonzentration von 1,12. Die gefundene Aktivierungsenergie ist in etwa gleich und jeweils größer als die des reinen Goldträgers. Die Zinnlegierung hatte eine Elektronenkonzentration

von 1,0, und der Wert der Aktivierungsenergie lag dementsprechend zwischen dem von Gold und dem der anderen Legierungen. Die Platinlegierung mit einer Elektronenkonzentration von 0,85 reiht sich im Wert ihrer Aktivierungsenergie in die Reihe der Gold-Palladiumlegierungen zwanglos ein. Das bedeutet, daß Elektronenkonzentration und Aktivierungsenergie gleichsinnig verlaufen.

Diese Befunde wurden mit Hilfe des Bändermodells der Halbleiter und dem daraus folgenden Zusammenhang über den Metall-Halbleiter-Kontakt qualitativ gedeutet.

Mit Hilfe der WOLKENSTEINSchen Elektronentheorie der Katalyse an Halbleitern war es möglich, für eine Donatorreaktion, wie die Kohlenmonoxidoxydation eine ist, die Höhe der Fermikante des metallischen Trägers als ein indirektes Maß für die Konzentration der Elektronen (und somit der Defektelektronen) in der Halbleiterrandschicht zu sehen unter der Voraussetzung, daß die Halbleiterschichtdicke kleiner als die Verarmungsrandschicht für Defektelektronen war.

Damit erbringt die Arbeit weiteres experimentelles Material für den Beweis des elektronischen Faktors in der heterogenen Katalyse bei einer Donatorwechselwirkung zwischen Adsorbat und Katalysator.

7. Literatur

- (1) I.Langmuir, Trans.Faraday Soc.17, 607 (1921)
- (2) V.M.Goldschmidt, Berichte 60, 1263 (1921)
- (3) A.S.Russel, Nature 117, 47 (1926)
- (4) vgl. G.-M.Schwab, Handbuch der Katalyse Bd.5,II,S.158
- (5) H.S.Taylor, Advances in Catalysis 1, 1 (1948)
- (6) G.-M.Schwab u. E.Pietsch, Z.phys.Chem.Abt.B 1, 385(1929)
2, 262(1929)
- (7) G.Rienäcker, J.Völter u. S.V.Engels, Z.f.Chem. 10.Jg. 9,
321 (1970)
- (8) Th.Wolkenstein, J.Phys.Chem. URSS 21, 163 (1941)
- (9) G.-M.Schwab u. E.Schwab-Agallidis, Ber.dtsch.chem.Ges.
76, 228 (1943)
- (10) G.-M.Schwab u. G.Holz, Z.anorg.Chem. 252, 205 (1944)
- (11) G.-M.Schwab u. A.Karatzas, Z.Elektrochem. 50, 242 (1944)
- (12) G.-M.Schwab, Angew.Chem. 67, 433 (1955)
- (13) G.-M.Schwab, Angew.Chem. 75, 149 (1963)
- (14) N.F.Mott u. H.Jones, Theory of the Properties of Metals
and Alloys, Oxford University
Press, 1958
- (15) Th.Wolkenstein, The Electronic Theory of Catalysis on
Semiconductors, Pergamon Press London,
1963 u. Elektronentheorie der Katalyse
an Halbleitern, VEB Verlag der Wissen-
schaften Berlin, 1964
- (16) G.-M.Schwab, J.Block u. D.Schultze, Angew.Chem. 71,
101 (1959)
- (17) A.Kritikos, Diss.Univ.München 1968
- (18) G.-M.Schwab u. R.Siegert, Z.phys.Chem. N.F.50, 191(1966)
- (19) G.-M.Schwab u. H.Derleth, Z.phys.Chem. N.F.53, 1 (1967)
- (20) G.-M.Schwab u. J.Block, Z.phys.Chem. N.F.1, 41 (1954)
- (21) W.Hume-Rothery, Electrons, Atoms, Metals und Alloys,
London 1955
- (22) E.Vogt, Ann.d.Physik, 14, 1 (1932)
- (23) E.Roth, Diss.Univ.München 1955
- (24) H.O.Hohl, Z.f.Mikrochem. 13, 189 (1933)
- (25) J.Block, Diss.Univ.München 1954
- (26) D'Ans-Lax Taschenbuch, Berlin 1967, S.950
- (27) E.A.Owen u. E.A.O'Donell Roberts, J.Inst.Metals, 71,
213 (1945)
- (28) S.Stenbeck, Z.anorg.Chem. 214, 16 (1933)

- (29) A.Pabst, Z.phys.Chem. B3, 443 (1929)
- (30) R.Siegert, Diss.Univ.München 1966
- (31) K.Hauße, Oxydation von Metallen und Metallegierungen, Springer Verlag Berlin 1956
- (32) E.Sobotta, Diss.Univ.München 1962 u.d.verzeichn.Lit.
- (33) M.Hansen, Constitution of Binary Alloys, Mc.Graw-Hill Book Company, INC. New York 1958
- (34) R.Ruer, Z.anorg.allg.Chem. 51, 391 (1906)
- (35) W.Fraenkel u. A.Stern, Z.anorg.allg.Chem. 166, 164(1927)
- (36) W.Stenzel u. J.Weerts, Z.Metallk. 24, 139 (1932)
- (37) J.A.Darby, Acta Met.14, 265 (1966)
- (38) M.le Blanc u. H.Sachse, Z.Elektrochem. 32, 58 u. 204 (1926)
- (39) F.A.Kröger, H.J.Vink u. J.van den Boomgard, Physica 18, 77 (1952)
- (40) L.J.Mirkin, Handbook of X-Ray Analysis of Polycrystalline Materials, Consultants Bureau New York 1964
- (41) H.Derleth, Diss.Univ.München 1966
- (42) K.Gossner, Diss.Univ.München 1957
- (43) G.-M.Schwab, W.Müller, J.Block u. D.Schultze, Naturwiss. 44, 22(1957)
- (44) G.-M.Schwab, R.Staeger u. H.v.Baumbach, Z.phys.Chem. 21, 65 (1933)
- (45) E.C.Pitzer u. J.C.W.Frazer, J.phys.Chem.45, 761 (1941)
- (46) J.Eckell, Z.Elektrochem. 39, 807 (1933)
- (47) F.Merck u. E.Wedekind, Z.anorg.Chem. 186, 49 (1930)
ebenda 192, 113(1930)
- (48) B.Neumann, C.Kröger u. R.Iwanowski, Z.Elektrochem. 37, 121 (1931)
- (49) R.Rienäcker u. M.Birkenstädt, Z.anorg.Chem. 262, 81 (1950)
- (50) P.W.Selwood, Advances in Catalysis 3, 28 (1951)
- (51) F.N.Hill u. P.W.Selwood, J.Am.Chem.Soc. 71, 2522 (1949)
- (52) G.-M.Schwab u. G.Drikos, Z.phys.Chem. B52, 234 (1942)
- (53) G.Parravano, J.Chem.Phys. 20, 343 (1952)
- (54) R.L.Moss u. L.Whalley, Advances in Catalysis 22, 115 (1972)
- (55) D.A.Dowden, J.Res.Inst.Catal.Hokkaido Univ.14, 1 (1966)
- (56) G.C.Bond, Disc. Faraday Soc. 41, 200 (1966)
- (57) P.W.Tamm u. L.D.Schmidt, J.Chem.Phys. 51, 5352 (1969)
- (58) L.Whalley, B.J.Davis u. R.L.Moss, Trans.Faraday Soc. 66, 3143 (1970)

- (59) O.Johnson, Journ. of Catalysis 28, 503 (1973)
- (60) R.L.Moss, M.J.Duell u. D.H.Thomas, Trans.Paraday Soc. 59, 216 (1963)
- (61) R.L.Moss u. D.H.Thomas, Trans.Paraday Soc. 60, 1110 (1964)
- (62) siehe hierzu E.Spenke, Elektronische Halbleiter, Springer Verlag Berlin 1956
- (63) K.Hauffe, Electronic Phenomena in Chemisorption and Catalysis on Semiconductors, Verlag de Gruyter Berlin 1969
- (64) E.G.Schlosser, Heterogene Katalyse, Verlag Chemie Weinheim 1972
- (65) P.C.Gravelle u. S.J.Techner, Advances in Catalysis 20, 167 (1969)
- (66) F.S.Stone, Advances in Catalysis 13, 7 (1962)
- (67) S.Roginsky, Dokl.Akad.Nauk. SSSR 130, 122 (1960)
- (68) zusammenfassend in K.Hauffe, Reaktionen in und an festen Stoffen, 2. Aufl., Springer Verlag Berlin 1966
- (69) C.D.Prater u. H.Chon, Disc.Paraday Soc. 41, 4 (1966)
- (70) D.D.Eley u. A.G.Daglish, Actes 2nd Congr.Int.Catal., Paris 1960, 2, 1615 (1961)
- (71) G.Mehandjiev u. G.Bliznakow, 3rd Congr.on Catal., Amsterdam 1964, 2, 781 (1965)
- (72) Y.Kubokawa, I.Matsuura u. O.Toyama, Chem.Zentralbl. 134, 2762 (1963)
- (73) G.-M.Schwab, Chalm.Tekn.Högsk.Handl. Bd81, S.196, Göteborg 1949
- (74) F.H.Constable, Proc.Roy.Soc. A108, 355 (1923)
- (75) G.-M.Schwab u. E.Cremer, Z.phys.Chem. A144, 243; B5, 405 (1929)
- (76) E.Cremer, Advances in Catalysis 7, 75 (1955)
- (77) D.D.Eley, J.Res.Inst.Cat.Hokkaido Univ. 16, 101 (1968)
- (78) J.Eggs u. K.Ulmer, Z.Phys. 213, 293 (1968)
- (79) J.J.Vullemijn u. M.G.Priestley, Phys.Rev.Letter 14, 307 (1965)
- (80) J.S.Dugdale u. A.M.Guenault, Phil.Mag. 13, 503 (1966)
- (81) A.Montgomery, G.P.Pells u. E.M.Wray, Proc.Roy.Soc. A301, 261 (1967)
- (82) P.Brill, Diss.Univ.München 1972 u.d. verzeichn. Lit.
- (83) A.Couper u. D.D.Eley, Disc.Paraday Soc. 8, 172 (1950)
- (84) D.D.Eley u. P.Luetic, Trans.Paraday Soc. 53, 1483 (1957)
- (85) H.Zettler, Diss.Univ.München 1970
- (86) P.Brill, persönliche Mitteilung

- (87) J.K.A.Clarke u. E.A.Rafter, Z.phys.Chem. NF 67, 169
(1969)
- (88) Landolt-Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen, 6.Aufl.
II.Band, 6.Teil
- (89) M.Dubejko u. S.Olszewski, Phys.Status Solidi 16, 399
(1966)
- (90) R.R.Ford u. J.Pritchard, Trans.Faraday Soc. 67, 216
(1971)
- (91) H.G.v.Freyberg, H.G.Kaiser u. A.Doiwa, Z.Naturf. B26,
292 (1971)
- (92) R.Bouwman, H.P.van Keulen u. W.M.H.Sachtler, Ber.Bunsen-
gesell. 74,
198 (1970)
- (93) S.M.Bryla u. Ch.Feldmann, J.Appl.Phys. 33, 774 (1962)
- (94) G.V.Samsonov, Y.B.Paderno u. V.S.Fomenke, Ukr.Fiz.Zh.10,
622 (1965)
- (95) A.A.Holscher, Surface Sci. 4, 89 (1966)
- (96) J.C.Riviere, Appl.Phys.Letter 8, 172 (1966)
- (97) R.I.Mints et al., Izv.Vyshh.Ucheb.Zaved.Fiz. 13, 37(1970)
- (98) K.E.Hayes, Can.J.Chem. 37, 583 (1959)
- (99) H.Frieske u. E.Wicke, Ber.Bunsengesell. 77, 48 (1973)

Lebenslauf

Am 30.05.1943 bin ich, Bernd Günter Matthes, als zweiter Sohn des Land- und Forstwirtes Martin Matthes und seiner Ehefrau Brigitte, geb. Plehn in Nielub, Krs. Briesen, Westpreußen, geboren worden. Nach der Vertreibung lebten meine Eltern einige Jahre in Wrist, Schleswig-Holstein. 1949 bin ich in die Volksschule Scheeßel eingeschult worden. 1953 trat ich in die Eichenschule Scheeßel, ein math.-naturw.-neusprachl. Gymnasium, über und bestand im Februar 1963 dort im math.-naturw. Zweig das Abitur. Daran schlossen sich zwei Jahre Militär in Regensburg an.

Seit dem SS 1965 studiere ich an der Ludwig-Maximilians-Universität München. Im April 1968 bestand ich das Vordiplom in Chemie und im Juli 1970 die Diplomchemikerhauptprüfung. Anschließend fertigte ich unter Prof.Dr. G.-M.Schwab meine Diplomarbeit an, die in vorliegender Doktorarbeit ihre Fortsetzung fand.

Seit Juli 1972 bin ich mit Fräulein Traudl Schäfer verheiratet.

Meine akademischen Lehrer waren folgende Professoren und Dozenten:

Beck, Behringer, Bock, Dickel, Faessler, Gompper, Gossner, Grashey, Hartl, Hüttel, Huisgen, Klages, Leute, Nagorsen, Range, Rollwagen, Schwab, Weiß, Wiberg, Wille.

